N° d'ordre : 609

THÈSE

PRÉSENTÉE A

L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX I

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR ÈS SCIENCES

PAR

Gilles SIGAUD

ASPECTS ORIGINAUX DU POLYMORPHISME DES CRISTAUX LIQUIDES : ÉTUDE DE QUELQUES TRANSITIONS DE PHASES SINGULIÈRES.

Soutenue le 9 Mars 1979, devant la Commission d'examen :

MM. A. PACAULT ..... *Président*

J. BILLARD .....
P. BOTHOREL .....
H. GASPAROUX ..... *Examinateurs*
M. LAMBERT .....
A. PTAK .....

— 1979 —

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549628_0044

N° d'ordre : 609

THÈSE

PRÉSENTÉE A

L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX I

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR ÈS SCIENCES

PAR

Gilles SIGAUD

ASPECTS ORIGINAUX DU POLYMORPHISME DES CRISTAUX LIQUIDES : ÉTUDE DE QUELQUES TRANSITIONS DE PHASES SINGULIÈRES.

Soutenue le 9 Mars 1979, devant la Commission d'examen :

MM. A. PACAULT ..... *Président*

J. BILLARD .....
P. BOTHOREL .....
H. GASPAROUX ..... } *Examinateurs*
M. LAMBERT .....
A. PTAK .....

— 1979 -

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

L'oeil du maître, c'est Monsieur PACAULT, l'oeil critique, l'analyse, une certaine réflexion Madame LAMBERT, Monsieur PTAK et Monsieur BOTHOREL.

Monsieur BILLARD n'a jamais hésité à me faire bénéficier de ses lumières.
Monsieur GASPAROUX a fixé les objectifs avec compétence.

Ils méritent donc mes respects, mes remerciements, ma reconnaissance et ma sympathie pour une collaboration qui, à un moment ou à un autre, a si bien épousé la direction de propagation de mon travail.

A mes amis Francis HARDOUIN , Marie-France ACHARD et Jacques PROST, à tous mes autres camarades du Centre Paul Pascal il ne restait plus qu'à assurer la mise au point des éléments nécessaires pour accomplir cet ouvrage . Rien ne pouvait donc me manquer...

Sommaire

PREAMBULE 1

Partie I

Etude de la transition cholestérique → nématique

I - INTRODUCTION 5

II - SUSCEPTIBILITE MAGNETIQUE D'UNE MESOPHASE CHOLESTERIQUE PLACEE DANS UN CHAMP MAGNETIQUE 7

III - RESULTATS EXPERIMENTAUX 11

A - Variations de X à T constante et à H variable . 11
B - Variations de X à H constant et T variable 17

IV - ANNEXE 21

V - CONCLUSION 21

BIBLIOGRAPHIE 23

Partie II

Quelques aspects
du polymorphisme mésomorphe

I - VOIR LES CRISTAUX LIQUIDES 27

I-1 Petit lexique 27
I-2 Comment voir 29
I-3 Pourquoi voir 29
I-4 Ce que l'on voit 30
I-5 Ce que l'on ne voit pas 33

II - POLYMORPHISME OU POLYSEMIE 39

II-1 Bilan de la microscopie optique 39
II-2 Autres techniques fondamentales 41
II-3 Confrontation 47
II-4 Contributions indirectes 50

III - ANISOTROPIE MAGNETIQUE ET POLYMORPHISME 53

III-1 Les degrés de polymorphisme considérés 55
III-2 Résultats d'anisotropie magnétique 55
III-3 Exploitation de l'expérience 64
III-4 Compléments enthalpiques 71
III-5 Tableau final 72

IV - LIQUID CRYSTAL PHASE TRANSITIONS IN MIXTURES OF ROD-LIKE AND PLATE-LIKE MOLECULES 75

IV-1 La théorie propose 75
IV-2 L'expérience dispose 86
IV-3 Conclusion 102

V - OU L'ON REPARLE DE LA PHASE CHOLESTERIQUE 105

V - 1 La "phase bleue" et les autres 105
V - 2 Un diagramme théorique 107
V - 3 Un diagramme expérimental 108
V - 4 Comparaison et analogies 110

VI - A LA RECHERCHE DE POINTS POLYCRITIQUES 115

VI-1 L'embarras du choix 115
VI-2 Les diagrammes à phases N, S_A et S_C 117
VI-3 Point de LIFSHITZ N-S_A-S_C 123
VI-4 Point polycritique N^*-S_A-S_C^* 125
VI-5 Discussion et conclusions 129

ANNEXE 131

VII - UN TYPE NOUVEAU DE TRANSITION 133

VII-1 Quelques caractères de la phase S_A qu'il est important de rappeler 133
VII-2 L'exception qui infirme la règle 136
VII-3 Conclusions 143
VII-4 Une possible interprétation 145
VII-5 Conclusion 151

BIBLIOGRAPHIE 153

QUELQUES REFLEXIONS POUR TERMINER 163

Préambule

Plusieurs années déjà à l'étude des cristaux liquides et, avec les oeillères qu'impose l'habitude, rien ne nous paraît plus évident que nul n'ignore le B.A.BA des phases nématique et smectique voire même les noms de REINITZER ou FRIEDEL. Aussi un historique doublé de généralités nous semble hors de propos. Toutefois une deuxième option veut que cet ouvrage traite essentiellement des passages de l'une à l'autre des multiples formes d'un cristal liquide : pour éviter donc certaines incompréhensions susceptibles de découler de la suppression de ce très académique paragraphe, au fur et à mesure des besoins pourront intervenir des descriptions soit rabâchées de longue date soit qui offrent un point de vue beaucoup plus moderne.

Il vient d'être mentionné que les transitions mésophase-mésophase vont tresser le fil conducteur de nos travaux. Celles-ci sont très naturellement engendrées, entre autres, par des variations de température mais paradoxalement nous avons d'emblée entrepris d'étudier un changement de phase que cette seule variable ne peut provoquer : "la transition cholestérique-nématique induite par champ magnétique" sera le titre de notre première partie, rappel de nos tout premiers travaux. Dans la deuxième partie, "quelques aspects du polymorphisme mésomorphe", nous n'observerons que des comportements, conséquences de banales variations thermiques.

Partie I

ETUDE DE LA TRANSITION CHOLESTERIQUE→NEMATIQUE

INDUITE PAR CHAMP MAGNETIQUE

I - INTRODUCTION

La transition phase cholestérique → phase nématique est irréalisable par élévation de température.

Pourtant l'analogie entre phase cholestérique et phase nématique semble en faveur d'un passage aisé de l'une à l'autre structure.En effet la phase cholestérique se définit comme un nématique à torsion spontanée. Dans un plan de coupe contenant les molécules, celles-ci se disposent parallèlement les unes aux autres(comme dans un volume nématique). D'un plan de coupe à un autre quelconque les grands axes des molécules forment un angle proportionnel à la distance qui sépare ces deux plans : la structure obtenue est hélicoïdale.

Il est cependant possible d'induire cette transformation grâce à un champ magnétique extérieur :

- Soit en élevant progressivement l'intensité du champ appliqué , ce qui a pour effet de dérouler la spirale cholestérique *(les molécules, d'anisotropie magnétique positive,ont tendance à s'orienter parallèlement au champ)* : au-dessus d'un champ critique $\vec{H}_c$ on obtient une structure cholestérique de pas infini, donc une phase nématique.

- Soit à champ constant et en élevant la température *(ce qui a pour conséquence de faire varier le pas de l'hélice* [1]*)* : à une température donnée , ce champ devient champ critique et la transition s'opère.

Cette propriété fut étudiée théoriquement indépendamment par P.G. DE GENNES et R.B. MEYER [2] [3] et sa mise en évidence ainsi que la vérification de la validité des théories proposées ont été menées à bien dans ce laboratoire[4].

Grâce au dispositif mis en place par B. REGAYA [5] pour la mesure de faibles variations de susceptibilités magnétiques, nous avons entrepris de généraliser les premiers résultats en analysant le comportement de nouvelles substances cholestériques soumises à l'action d'un champ magnétique.

Après un bref rappel théorique, nous exposerons donc les résultats obtenus lors de l'étude des variations :

$$\left\{ \chi = f\ (\vec{H}) \right\}_{T = cte} \qquad \text{et} \qquad \left\{ \chi = f\ (T) \right\}_{\vec{H} = cte}$$

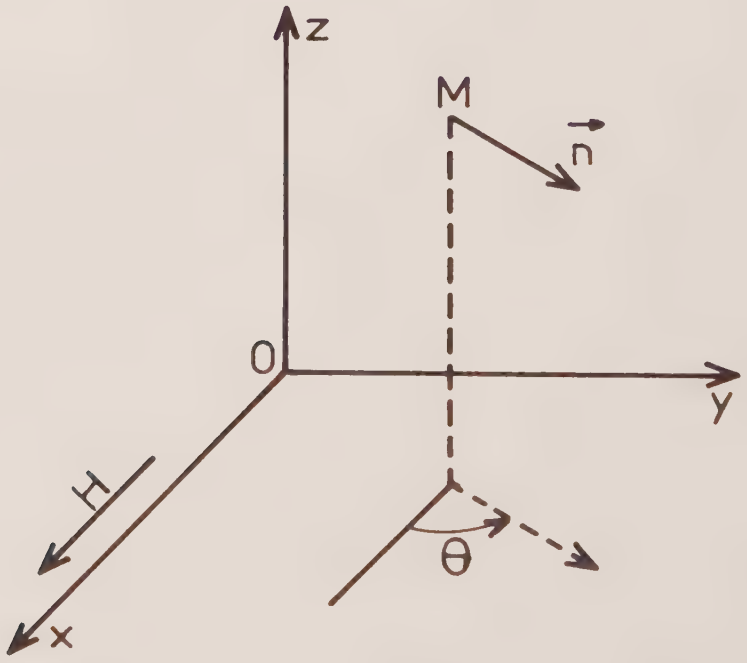


Figure 1

II - SUSCEPTIBILITE MAGNETIQUE D'UNE MESOPHASE CHOLESTERIQUE PLACEE DANS UN CHAMP MAGNETIQUE

A un point M (x,y,z) de la mésophase , on associe un vecteur directeur $\vec{n}$ dirigé selon l'axe optique (figure 1). L'énergie libre par unité de volume d'un cristal cholestérique est alors :

$$F = \frac{1}{2}\left[K_{11}(\vec{\nabla}.\vec{n})^2 + K_{22}(\vec{n}.\vec{\nabla}\wedge\vec{n} + q_o)^2 + K_{33}\left|(\vec{n}.\vec{\nabla}).\vec{n}\right|^2\right] - \frac{1}{2}\vec{H}.\underset{\approx}{\chi}.H$$

K_{11}, K_{22}, K_{33} : constantes élastiques de déformation en gerbe, de torsion et de flexion.

q_o : vecteur d'onde de l'hélice.

$\underset{\approx}{\chi}$: tenseur des susceptibilités magnétiques. (*)

En prenant Oz dans la direction de l'axe de l'hélice:

$$F = \frac{1}{2}\int dz\left(K_{22}\left\{\left(\frac{\delta\theta}{\delta z}\right) - q_o\right\}^2 - \Delta\chi\, H^2\cos^2\theta\right) + cte$$

Un champ magnétique appliqué selon la direction Ox fait subir à la structure une distorsion.

A l'équilibre , la structure correspondante minimise l'énergie libre , ce qui conduit à l'équation différentielle suivante :

$$\left(\frac{\delta\theta}{\delta z}\right)^2 \frac{K_{22}}{\Delta\chi}\cdot\frac{1}{H^2} + \cos^2\theta = \frac{1}{k^2}$$

où K_{22} représente la constante de déformation de torsion , k une constante et θ l'angle du directeur avec le champ magnétique.

(*) *Dans la suite nous abandonnerons les symboles vectoriels pour plus de simplicité.*

D'où l'on tire,à partir de l'expression de l'énergie libre une solution périodique de période p {2}{3}:

$$p = p_o \left(\frac{2}{\Pi}\right)^2 K(k)\ E(k)$$

en recalculant F par rapport à k et en minimisant une nouvelle fois.

Avec : $E(k) = \int_o^{\frac{\Pi}{2}} \sqrt{1-k^2 \sin^2 \Psi}\ d\Psi$

où $\Psi = \frac{\Pi}{2} - \theta$

$$K(k) = \int_o^{\frac{\Pi}{2}} \frac{d\Psi}{\sqrt{1-k^2 \sin^2 \Psi}}$$

E (k) : intégrale elliptique de première espèce.

K (k) : intégrale elliptique de deuxième espèce.

p_o est le pas de la structure initiale sans champ.

La constante k est définie par la condition de minimisation de l'énergie libre :

$$H \sqrt{\frac{\Delta\chi}{K_{22}}} = \frac{\Pi^2}{2p_o} \cdot \frac{k}{E(k)} \qquad [1]$$

Si $k \to 1$, $p \to \infty$: la structure devient nématique. De [1] on extrait immédiatement la valeur du champ critique correspondant :

$$H_c = \frac{\Pi^2}{2p_o} \sqrt{\frac{K_{22}}{\Delta\chi}} \qquad [2]$$

On remarque que connaissant H_c , p_o et $\Delta\chi$ on obtient de suite la valeur de K_{22}.

L'expression suivante de la susceptibilité magnétique

mesurée en fonction du champ appliqué a été proposée {[4]} :

$$\chi = \chi_{//} + (\chi_{\perp} - \chi_{//})\ A\ (h) \qquad [3]$$

où :

$$A\ (h) = \frac{\Pi}{2\ k\ h}\left\{\frac{k^2 - 1}{E\ (k)} + \frac{1}{K\ (k)}\right\}$$

$$h = \frac{H}{H_c} \cdot \frac{\Pi}{2}$$

$\chi_{//}$ = susceptibilité mesurée dans une direction parallèle au vecteur directeur *(donc parallèle au champ magnétique dans le cas de molécules diamagnétiques)*.

$\chi_{\perp}$ = susceptibilité mesurée dans une direction perpendiculaire au vecteur directeur *(donc perpendiculaire au champ magnétique)*.

Pour h faible : $k << 1$; un développement limité conduit à :

$$\chi = \frac{\chi_{//} + \chi_{\perp}}{2} + \varepsilon\ (k^2)$$

à la transition : $h = \frac{\Pi}{2}$ $\quad k = 1$

$$\chi = \chi_{//}$$

ce qui représente la susceptibilité mesurée dans le cas d'un nématique pur.

REMARQUE IMPORTANTE :

A travers la mesure de la susceptibilité magnétique d'une phase nématique (ou même smectique:cf. deuxième partie) c'est une évaluation du paramètre d'ordre orientationnel {[6]} *du milieu qui est réalisée. En effet, l'anisotropie magnétique d'une substance nématique* ($\Delta\chi = \chi_{//} - \chi_{\perp}$) *peut se déduire des mesures de* $\chi_{//}$ *effectuées en phase nématique et de* $\bar{\chi}$ *effectuées en phase liquide isotrope :* $\Delta\chi = 3/2\ (\chi_{//} - \bar{\chi})$. *Finalement une simple proportionnalité est censée relier* {[7]} η *, paramètre d'ordre orientationnel, et l'anisotropie magnétique :* $\Delta\chi = \Delta\chi_o . \eta$ *(*$\Delta\chi_o$ *anisotropie moléculaire).*

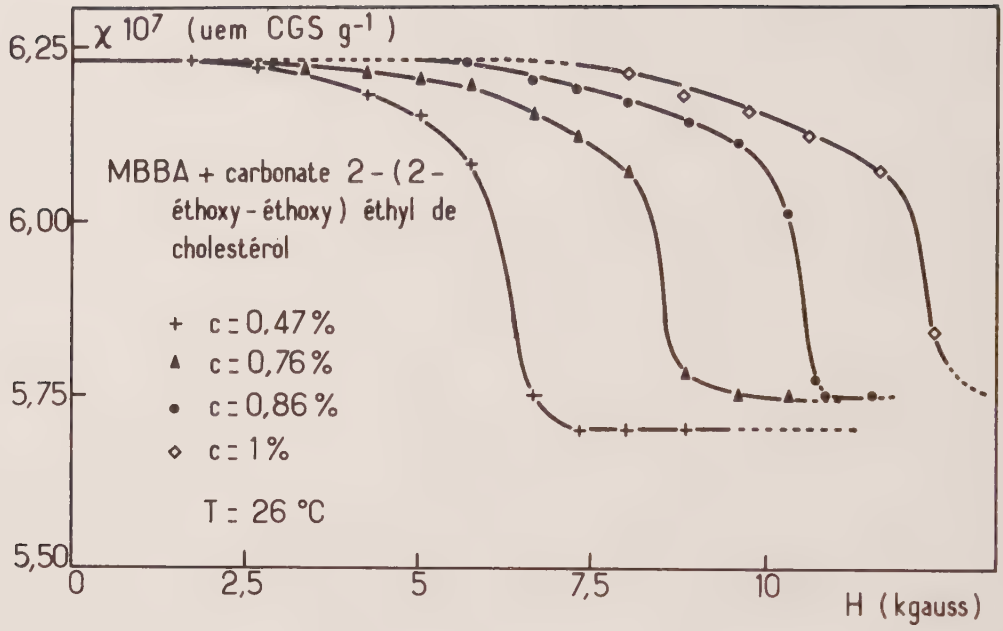


FIGURE 2

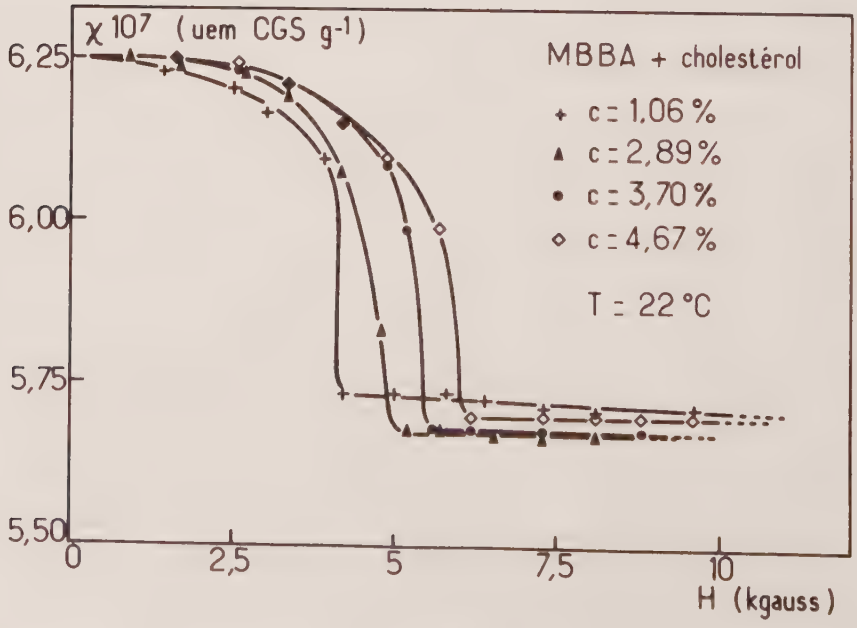


FIGURE 3

III - RESULTATS EXPERIMENTAUX

A - VARIATIONS DE χ A T CONSTANTE ET A $\vec{H}$ VARIABLE :

Trois mésophases cholestériques différentes ont été étudiées, toutes trois obtenues par mélange {8} d'un produit dopant à la phase nématique du MBBA (p-(p'methoxybenzilidène) butylaniline) :

- *MBBA et 2-2 (ethoxy ethoxy) ethyl carbonate de cholestérol.*
- *MBBA et cholestérol.*
- *MBBA et progestérone.*

Ces trois substances dopantes présentent les particularités suivantes :

- le 2-(2 ethoxy ethoxy) ethyl carbonate de cholestérol présente par lui-même et comme tous les esters de cholestérol une phase cholestérique.
- le cholestérol est une substance optiquement active qui ne présente pas de phase cholestérique propre.
- la progestérone est une substance optiquement active qui ne présente pas de phase cholestérique propre et de plus sa structure chimique s'éloigne de celle du cholestérol.

Les résultats sont rassemblés sur les figures 2, 3 et 4.

Toutes ces courbes ont une forme identique:

- décroissance progressive de χ (en valeur absolue) en fonction de H tout d'abord.
- puis chute brutale au voisinage du champ critique H_c.
- enfin, la susceptibilité prend une valeur constante proche des mesures effectuées sur du MBBA pur {4} pour des champs supérieurs à H_c.

Nous pouvons également remarquer que le champ critique dépend de la concentration en produit dopant mais aussi de la nature de ce produit. En effet,pour des concentrations en produit dopant inférieures à 1 % , la variation suivante du pas a

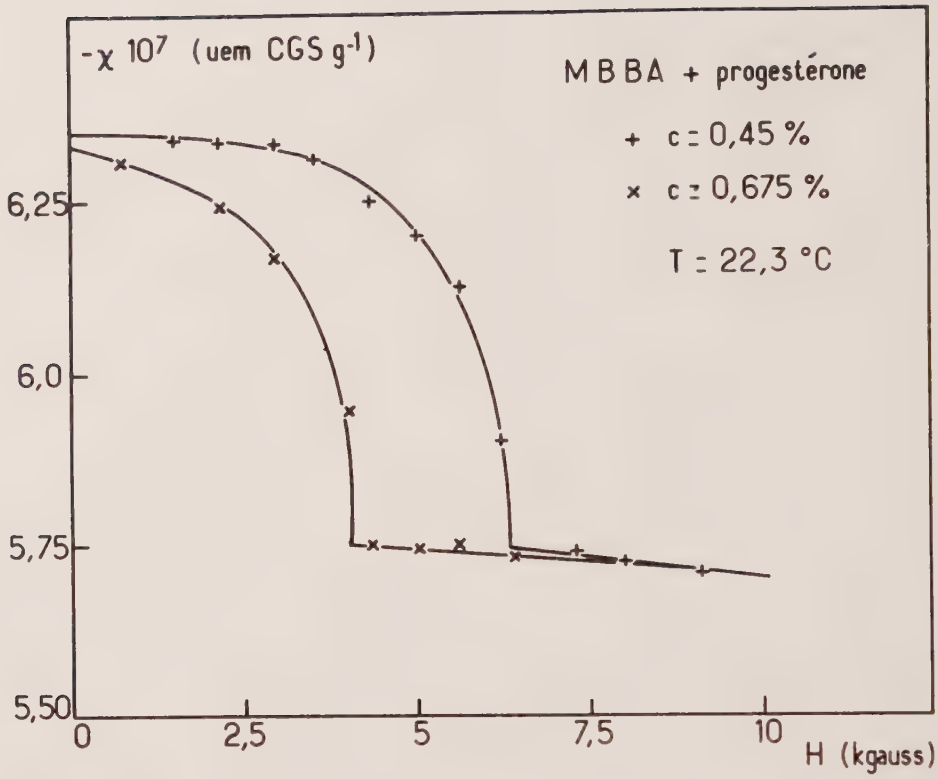


FIGURE 4

- TABLEAU I -

MBBA + 2-(2ethoxy ethoxy) ethyl carbonate de cholestérol		MBBA + Cholestérol		MBBA + Progestérone	
C% EN POIDS	H_c GAUSS	C% EN POIDS	H_c GAUSS	C% EN POIDS	H_c GAUSS
0.47	6650 ± 50	1.06	4150 ± 50	0.45	3500 ± 50
0.76	8850 ± 50	2.89	4900 ± 50	0.675	3900 ± 50
0.86	10700 ± 100	3.70	5400 ± 50		
1.0	11700 ± 100	4.67	6000 ± 50		

été proposée {9} {10} :

$$\frac{1}{p_o} = \alpha c + \varepsilon c^2$$

D'autre part :

$$H_c = \frac{\Pi^2}{2} \sqrt{\frac{K_{22}}{\Delta\chi}} \cdot \frac{1}{p_o}$$

D'où :

$$H_c = \frac{\Pi^2}{2} \sqrt{\frac{K_{22}}{\Delta\chi}} \cdot \alpha c$$

Le champ critique doit donc être proportionnel à la concentration en produit dopant.

Si nous avons pu vérifier cette propriété sur le premier mélange, cela s'est révélé impossible dans les deux autres cas. Il faut remarquer cependant que les mélanges dopés au cholestérol présentent des concentrations relativement élevées et pour cette raison, la loi linéaire de variation du champ critique peut être mise en défaut. De telles anomalies ont été également mises en évidence sur des mélanges différents (PCB : 4'-n-pentyl-4-cyanobiphenyl et chlorure de cholestérol: concentrations en CC allant de 0 à 10%){11}.

Par contre, la loi de variation du champ critique en fonction de l'inverse du pas de la structure est bel et bien vérifiée.

Le tableau I regroupe ces résultats.

A la lumière de la théorie précédemment rappelée,nous pouvons maintenant analyser nos résultats.

Pour les portions extrêmes des courbes ($H \ll H_c$ et $H \gg H_c$) la comparaison des valeurs expérimentales avec celles obtenues par calcul à partir de données publiées par ailleurs et relatives au MBBA pur {4} fait apparaître (tableau II) une concordance satisfaisante.

A chaque point i des courbes expérimentales , on peut associer les valeurs de :

$$x_i = \frac{\Pi}{2} \left(\frac{H_i}{H_c}\right)$$

- TABLEAU II -

H	$-\chi_{exp.}\ 10^7$ u.e.m. c.g.s. g^{-1}			$-\chi_{cal.}\ 10^7$ u.e.m. c.g.s. g^{-1}
	MBBA + ester	MBBA + cholestérol	MBBA + progestérone	
$H \ll H_c$	6.22	6.25	6.34	$\chi = \frac{\chi_{//} + \chi_{\perp}}{2} = 6.29$
$H \gg H_c$	5.70	5.70	5.72	$\chi = \chi_{//} = 5.80$

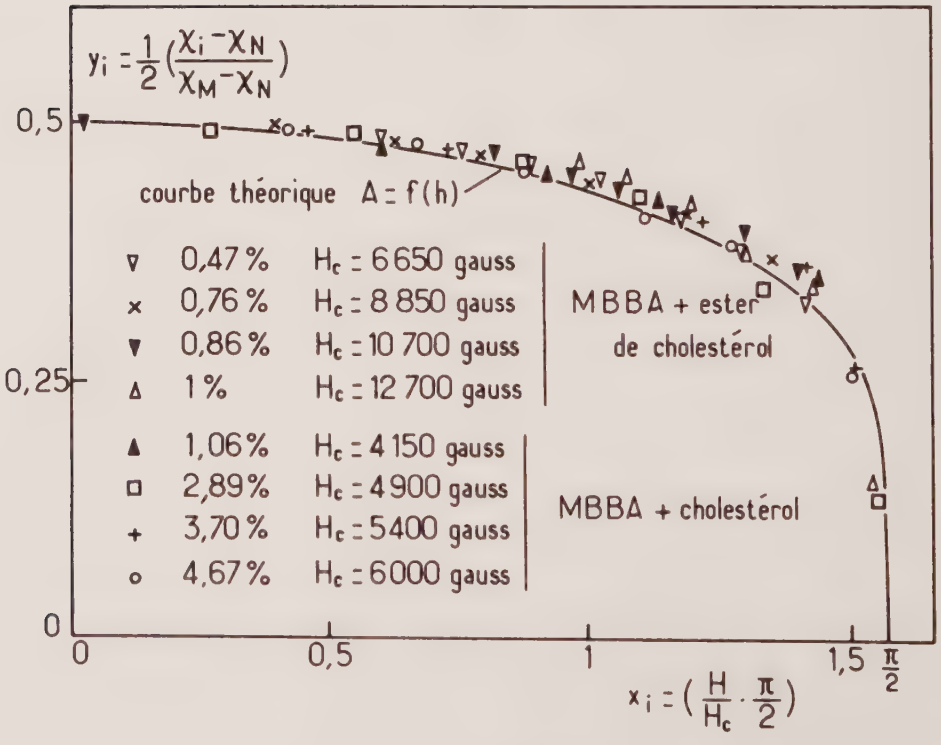


FIGURE 5

et :

$$y_i = \frac{1}{2} \frac{\chi_i - \chi_N}{\chi_M - \chi_N}$$

χ_i : *susceptibilité magnétique du point i étudié.*

χ_N : *susceptibilité magnétique de la phase nématique après transition.*

χ_M : *susceptibilité magnétique de la phase cholestérique à* $H << H_c$.

H_i : *champ magnétique correspondant au point i.*

H_c : *champ magnétique critique de transition pour l'échantillon étudié.*

Reportant ces valeurs sur un graphique, nous avons la variation $y_i = f(x_i)$. La comparaison avec la courbe théorique élaborée à partir de l'expression [3] fait apparaître un très bon accord (figure 5).

L'étude de la susceptibilité magnétique est donc un moyen efficace d'analyse de transitions cholestérique → nématique ; elle nous fournit en outre, de façon relativement précise, les valeurs des champs critiques.

Nous pouvons, à partir des résultats acquis, donner maintenant une évaluation de la constante de torsion K_{22}:

La relation [2] montre bien que si l'on reporte graphiquement la variation de H_c en fonction de l'inverse du pas de la structure cholestérique, la pente de la droite ainsi obtenue a pour valeur :

$$\frac{\Pi^2}{2} \sqrt{\frac{K_{22}}{\Delta\chi}} .$$

Connaissant l'anisotropie magnétique du milieu on en tire aisément K_{22}.

Dans le cas des mélanges MBBA et cholestérol on aboutit par un tel traitement à la droite de la figure 6 et à une estimation de K_{22} :

$$K_{22} = 3.25 \times 10^{-7} \text{ u.e.m. c.g.s. à } 22°C$$

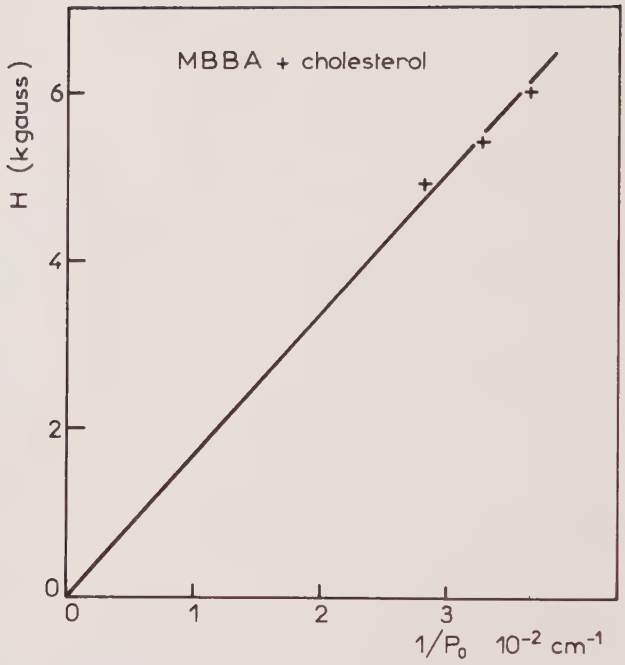


Figure 6

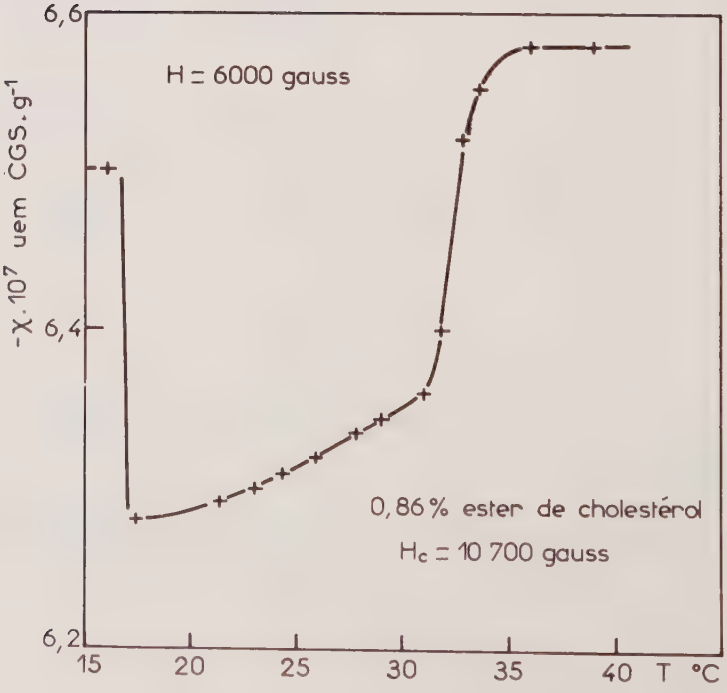


Figure 7

en bon accord avec les précédentes déterminations effectuées dans notre laboratoire (K_{22} = 3.1 u.e.m. c.g.s. à 25°C) ou extérieures {12} {13} {14}.

Nous pouvons donc en conclure que la nature du produit dopant utilisé n'influe pas ou peu sur la valeur de K_{22}.

B - VARIATIONS DE χ A $\vec{H}$ CONSTANT ET T VARIABLE :

Dans le cas de variations de température à champ extérieur constant, diverses formes de courbes d'évolution de la susceptibilité peuvent être observées. Les mesures effectuées sur les mélanges précédemment utilisés mettent en particulier en évidence deux cas :

- Figure 7 : La courbe présente deux transitions qui correspondent à la séquence suivante:
  Solide → phase cholestérique → phase isotrope.
  avec une variation continue et monotone de χ dans le domaine cholestérique.
  Le champ extérieur de 6000 Gauss reste constamment inférieur au champ critique dans le domaine de température envisagé.

- Figures 8 et 9 : La courbe présente trois transitions. La séquence est la suivante :
  Solide → phase cholestérique → phase nématique → phase isotrope. A une température donnée , le champ extérieur correspond au champ critique et induit la transition cholestérique → nématique. Cette transition induite par la température sous l'influence d'un champ extérieur est originale ; il est à noter que, dans le domaine d'existence de la phase cholestérique, l'évolution de χ suggère une structure dont le pas croît avec la température : le comportement inverse a été le plus souvent observé {15}.

Une observation optique du déplacement des lignes de CANO {10} lors d'une variation de température nous a permis de vérifier que le mélange étudié présentait bien l'évolution supposée du pas. Cette vérification n'a pu être que qualitative du fait qu'il nous a été impossible de fixer la température au niveau du coin de CANO.

Sur les trois courbes on peut également remarquer combien l'ajout d'une "impureté" abaisse le point de transition mésophase → phase isotrope.

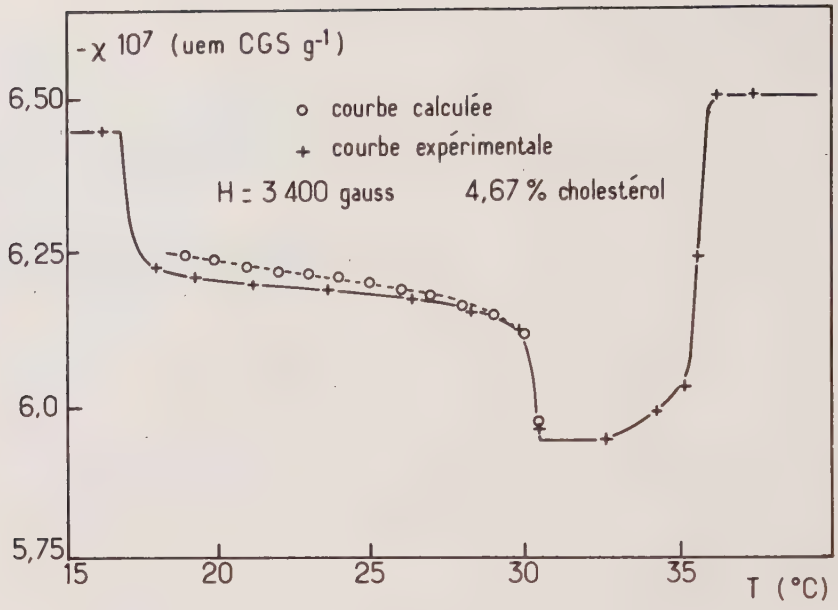


FIGURE 8

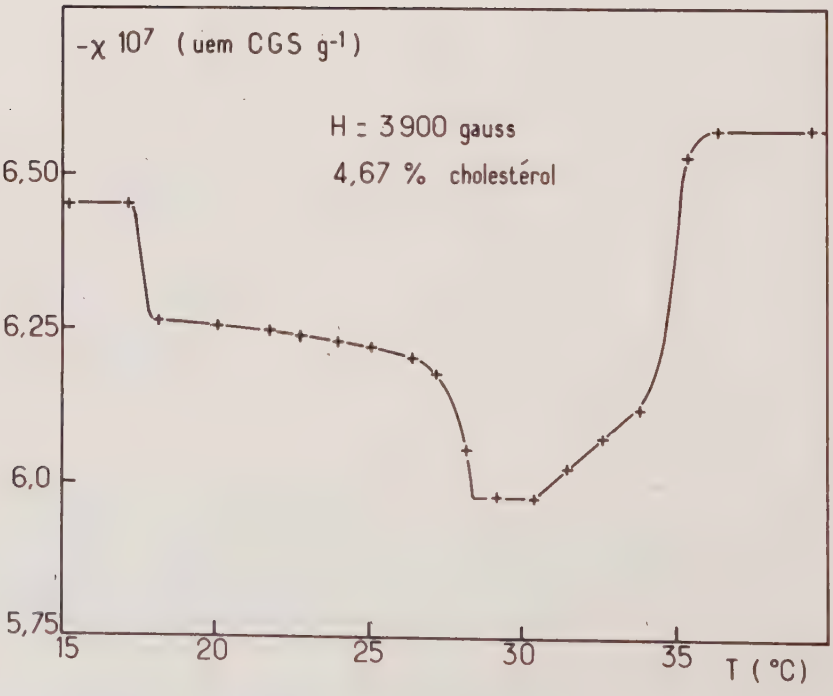


FIGURE 9

Nous pouvons tenter d'interpréter la transition cholestérique nématique du second cas à l'aide de la théorie de DE GENNES et MEYER.

A une température T on peut écrire [3] sous la forme:

$$\chi\ (T) = \chi_{//}(T) + \left\{ \chi_{\perp}(T) - \chi_{//}(T) \right\} A\ (T)$$

Si cette transition obéit aux mêmes critères que celle obtenue à T = constante, la partie décroissante correspondant à l'évolution de la phase cholestérique doit se placer en coordonnées réduites sur la courbe théorique A = f(h).

Sur cette portion, le champ extérieur H est constant. Nous faisons varier la température : ceci entraîne une variation du pas (le pas croît si la température croît). En conséquence, le champ critique, inversement proportionnel au pas, varie lui aussi. Et donc le rapport $h = H/H_c$ varie.

Nous avons :

$$H_c = \frac{\Pi^2}{2} \sqrt{\frac{K_{22}}{\Delta\chi}} \cdot \frac{1}{p_o}$$

$\frac{K_{22}}{\Delta\chi}$ varie en fonction de T et nous pouvons obtenir ces valeurs. En effet :

$$\frac{\Delta\chi\ (T)}{\Delta\chi\ (T_o)} = \frac{(K_{22}/\Delta\chi)_T}{(K_{22}/\Delta\chi)_{T_o}} = \frac{S\ (T)}{S\ (T_o)}$$

D'où immédiatement :

$$(K_{22}/\Delta\chi)_T = (K_{22}/\Delta\chi)_{T_o} \cdot \frac{(\Delta\chi\ (T))}{(\Delta\chi\ (T_o))}$$

En utilisant la courbe $\Delta\chi = f\ (T)$ et connaissant $(K_{22}/\Delta\chi)_{T_o}$ nous avons la possibilité de calculer $K_{22}/\Delta\chi$ à toute température.

De plus, en posant comme hypothèse une loi de variation du pas de la forme :

$$P = P_o + a\ (T-T_o)$$

P_o = pas de la structure à la température T_o.

Nous avons le coefficient a puisque H_c est connu à une température donnée grâce à la courbe :

$$\left\{ \chi = f\ (T) \right\}_{H=cte}$$

$$(H_c)_T = \frac{\Pi^2}{2} \left\{ \sqrt{\frac{K_{22}}{\Delta\chi}} \right\}_T \cdot \frac{1}{P_o + a\ (T-T_o)}$$

Les deux variations représentées sur les figures 8 et 9 nous conduisent à deux évaluations du paramètre a :

$$H_c = 3400 \text{ Gauss à } T = 30.3°C$$

D'où :

$$a = 1.20\ \mu K^{-1}$$

$$H_c = 3900 \text{ Gauss à } T = 28.3°C$$

D'où :

$$a = 1.26\ \mu K^{-1}$$

On constate la bonne concordance de ces deux valeurs. Nous pouvons maintenant a posteriori justifier la loi de variation du pas adoptée en recalculant la courbe $\chi = f(T)_{H=cte}$:

L'accord satisfaisant entre les deux courbes permet donc de confirmer l'évolution proposée pour le pas en fonction de la température (figure 8).

IV - ANNEXE

Pour mémoire, nous rappellerons nos tentatives pour décrire cette transition cholestérique-nématique par des voies moins classiques qui impliquaient la mise en évidence du délicat phénomène de perméation {16}. Nos travaux sur ce sujet quoiqu'embryonnaires ont leur place dans notre thèse de Docteur-Ingénieur {17} mais il ne nous semble pas utile de les détailler ici.

V - CONCLUSION

Dans notre précédente rédaction nous concluions en nous félicitant du bon accord de ces premières mesures avec les théories d'actualité ainsi que de l'utilité de la détermination de la constante élastique de torsion K_{22}. Avec plus de recul un autre avantage important se dégage de ces préliminaires sur la transition nématique-cholestérique et de nos observations initiales de transitions nématique-smectique {17} ; cet apprentissage a permis de confirmer l'intérêt de mesures d'anisotropie magnétique dans le cas de transitions entre mésophases mais aussi nous a convaincu de perfectionner notre méthode de FARADAY afin de l'amener à un degré d'optimisation qui en fait un outil extrêmement performant. Les pages suivantes dépendent en partie du bien fondé de cette option.

Bibliographie

1 - GRAY G.W., "Molecular structure and the properties of liquid crystals" , p. 44 , Academic Press London (1962).

2 - DE GENNES P.G. , Solid State Comm. 6 , p. 163 (1968).

3 - MEYER R.B., Applied Physics Letters 14 , p. 208 (1969).
MEYER R.B., Applied Physics Letters 12 , p. 281 (1968).

4 - REGAYA B., GASPAROUX H., PROST J., Revue de Physique Appliquée 7 , p. 83 (1972).

5 - REGAYA B., GASPAROUX H., C. R. Acad. Sci. 272 , p. 724 (1971).

6 - DE GENNES P.G., "The physics of liquid crystals", Clarendon Press Oxford (1974).

7 - SAUPE A., MAIER W., Z. Naturforsch. 16 A, p.816 (1961).

8 - FRIEDEL G., Ann. Physique 18, p. 273 (1922).

9 - DURAND G. , LEGER L. , RONDELEZ F. , VEYSSIE M., Physical Review Letters 22, p. 227 (1969).

10 - CANO R. , C.R. Acad. Sci. Paris 251 , p. 1139 (1960) .

11 - CONSTANT J., RAYNES E.P., Electronic Letters , 9 , n° 24 (1973).

12 - WILLIAMS C., CLADIS P.E., Solid State Comm. 10 , p. 357 (1972).

13 - LEGER L., Solid State Comm. 10 , p. 697 (1972).

14 - HALLER Y., J. of Chem. Phys. 57, p.1400 (1972).

15 - KEATING P.N., Mol. Cryst. and Liq. Cryst. 8, p.315 (1969).

16 - HELFRICH W., Phys. Rev. Lett. 23, 372 (1969).

17 - SIGAUD G., Thèse Docteur-Ingénieur , Bordeaux I (1974).

QUELQUES ASPECTS DU POLYMORPHISME MESOMORPHE

Dans une mosaïque , on ne peut apprécier l'idée qui a animé l'auteur qu'avec le nécessaire recul qui rend une vue d'ensemble. Chaque éclat est assurément d'une couleur pure indépendante et souvent différente de celle du fragment voisin, mais le tout peut se fondre en un ensemble harmonieux et nuancé lorsque les pièces sont enfin assemblées.

Il en est ainsi de ce deuxième chapitre où une permanence s'imposera finalement au lecteur : observation, caractérisation par microscopie des diverses mésophases ont été indispensables à chaque élément de notre travail.

C'est pourquoi nous débuterons par une mise au point (de circonstance) sur les techniques et l'utilité d'observations microscopiques de phases mésomorphes. Ensuite nous verrons dans quelle mesure cette expérience acquise peut servir des desseins qui peuvent paraître scientifiquement plus élaborés.

I - VOIR LES CRISTAUX LIQUIDES :

Un microscope,de la lumière polarisée rectilignement: une technique vieille... comme les cristaux liquides.Appliquée dès leur "invention", il faut avouer qu'elle reste fort utile, voire irremplaçable sans payer un tribut exagéré au progrès sous forme d'appareillages perfectionnés ou sophistiqués. Toutefois ce montage simple s'est vu adjoindre une chambre photographique que nous allons mettre à contribution très bientôt. En effet, outre l'aspect esthétique que pourront revêtir les pages suivantes, la collection de photographies qui les illustre pourra servir de guide à qui désirerait, pour une raison ou pour une autre, observer des phases mésomorphes. Et afin d'utiliser au mieux les commentaires qui les accompagnent,nous allons, avant toute chose, proposer un abrégé du vocabulaire le plus couramment employé par la suite.

I-1 PETIT LEXIQUE

- Polymorphisme : caractéristique des cristaux qui peuvent se présenter sous plusieurs formes . Il existe également un polymorphisme dans les cristaux liquides du fait qu'un même composé peut présenter plusieurs mésophases.

- Mésophase : un des états compris entre l'état solide et l'état liquide. Les interactions y sont limitées à une ou deux directions de l'espace. Une mésophase possède une structure mais souvent plusieurs textures.

- Texture : faciès d'une préparation microscopique qui résulte d'agencements divers des monodomaines selon les conditions aux limites (état des surfaces le plus souvent). L'observation des textures dont nous donnerons le détail plus avant se fait, en général, entre lame et lamelle , polariseur et

analyseur croisés de sorte qu'une texture planaire apparaîtra uniformément lumineuse , une texture homéotrope totalement obscure.

- Monodomaines : zones plus ou moins étendues de la phase mésomorphe que l'on peut assimiler à des monocristaux.

- Planaire : se dit d'une préparation où les molécules, en forme de bâtonnets alignent leurs grands axes perpendiculairement au rayon lumineux polarisé (après un traitement adéquat des surfaces) ; il s'ensuit une plage lumineuse homogène parfois sans défaut.

- Homéotrope : cas limite "à angle droit du précédent" où toutes les molécules de la préparation sont piquées sur les surfaces de la lame et de la lamelle ce qui entraîne l'extinction totale entre polariseur et analyseur croisés dans le cas d'une mésophase uniaxe (l'axe optique est alors parallèle au faisceau lumineux).

- Uniaxe, biaxe : la définition se fait par rapport à l'axe optique. Une structure nématique possède un axe optique unique , une structure smectique possède un ou deux axes optiques.

- Pseudo-isotropie : texture dont le faciès est identique à celui de l'état liquide isotrope à savoir préparation totalement obscure entre polariseur et analyseur croisés.
  -pseudo-isotropie de texture:résulte de l'homéotropie d'un système optiquement uniaxe.
  -pseudo-isotropie de structure : résulte par exemple d'un empilement cubique.

  Le premier type se rencontre très souvent avec des smectiques A ce qui, dans ce cas très particulier de paramorphose, peut rendre délicate la détermination de la température de transition entre ces deux phases.

- Paramorphose : prolongement, d'une mésophase à l'autre, d'une texture identique ; la transition peut ainsi être indécelable de visu.

- Isomorphisme : Lorsque, dans un diagramme de phases isobare, il existe une suite continue d'états monophasés entre la mésophase à identifier et une mésophase de référence, celles-ci sont isomorphes.

- Monotrope : se dit d'une transition vers un état mésomorphe métastable.Elle ne peut donc être obte-

nue que par refroidissement de la phase stable haute température surfondue ou par réchauffement de la phase métastable.

I-2 COMMENT VOIR

Le matériel de base indispensable est des plus limités :

- Un microscope binoculaire doté d'un polariseur et d'un analyseur
  grossissements : 50X à 400X

- Une platine chauffante dont les variations de température sont asservies par un module de contrôle. Sur le modèle Mettler FP5 dont nous usons, les vitesses programmées de ces variations s'étagent entre $0.2°C.mn^{-1}$ et $10°C.mn^{-1}$.

- A cet ensemble peuvent s'adjoindre divers accessoires d'optique tels une lame quart d'onde , une lentille de Bertrand, des oculaires spéciaux, qui interviennent lors d'observations bien particulières.

Les préparations s'effectuent essentiellement entre lame et lamelle dont les surfaces subissent parfois des traitements favorables à l'apparition des textures les plus utiles (planaire ou homéotrope).

Frotter énergiquement et de façon unidirectionnelle sur du papier à grains génère par exemple un échantillon planaire homogène.

Traiter par un surfactant (tel le bromure de dodecyl ammonium ou l'oxyde de Si) engendre l'une ou l'autre orientation selon les conditions du dépôt.

Les observations classiques s'entendent entre polariseur et analyseur croisés. Un grossissement de l'ordre de 120X est en outre couramment employé.

I-3 POURQUOI VOIR

Essentiellement parce que la multiplication de composés nouveaux, les divers degrés de polymorphisme qu'ils présentent, exigent une classification claire et nette, basée sur des critères précis.

Depuis que FRIEDEL a défini deux catégories , nématique et smectique, des subdivisions sont apparues , peut-être parfois abusivement . Des sous-classes nouvelles furent alors créées au fur et à mesure des synthèses et d'observations concomitantes sous l'impulsion du groupe de GRAY et de l'école de Halle dirigée par SACKMANN et DEMUS.

Toutefois, à l'heure actuelle , l'unicité de la phase nématique demeure même si son équivalent hélicoïdal est qualifié de cholestérique.

Par contre, la classe smectique s'est vue scindée en plusieurs sous-groupes dont le nombre fluctue selon que l'inflation issue de l'imagination et de l'expérimentation se voit imposer une récession due à une volonté généralisatrice ... et à de nouvelles expériences. A ce processus, l'alphabet a largement contribué puisque de A à H huit types de mésophases smectiques ont été répertoriés[+]. Tels s'efforcent de sagement revenir à sept voire six (en mariant H à B et en accordant G et E)... mais les unions proposées sont loin d'être entérinées par tous les témoins. D'ailleurs nous aurons tout loisir de discuter des ambiguités nées de ce polymorphisme complexe en conclusion de l'étude magnétique de la plupart des phases smectiques connues que nous développons plus loin (Cf. II et III).

Le second intérêt dépend beaucoup des réponses apportées au précédent problème, car tracer des diagrammes de phases n'a de sens que si l'on affecte une identité à chaque domaine délimité par les courbes d'équilibre.

Heureusement, nos observations sur des mélanges binaires ne portent que sur des mésophases aisées à caractériser (Cf. VI et VII).

I-4 CE QUE L'ON VOIT ?

- Des textures (I-1)
  - Textures à défauts ou "schlieren textures" terme de volapük en usage.
  - Textures à coniques focales, "focal-conic textures" :

    en éventail simples , " simple fan-shaped "

[+] *A ces mésophases calamitiques, auxquelles nous restreignons notre étude, il convient d'ajouter les mésophases plastiques et, depuis peu, discotiques.*

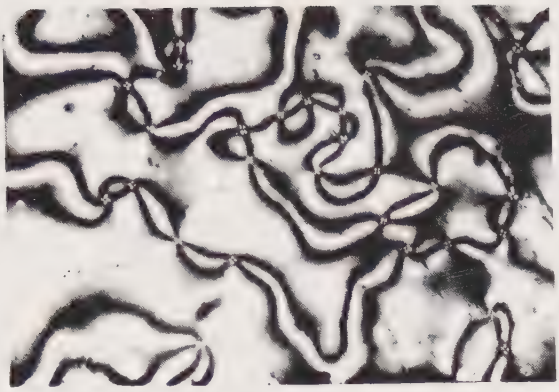


PHOTO I-1 : Texture à noyaux ("schlieren texture")-phase nématique.

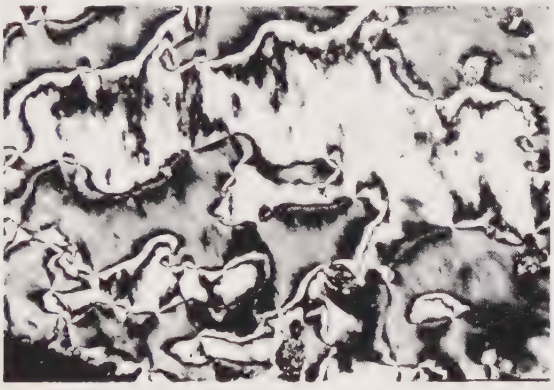


PHOTO I-2 : Texture à noyaux ("schlieren texture")-phase smectique C (Cf II).

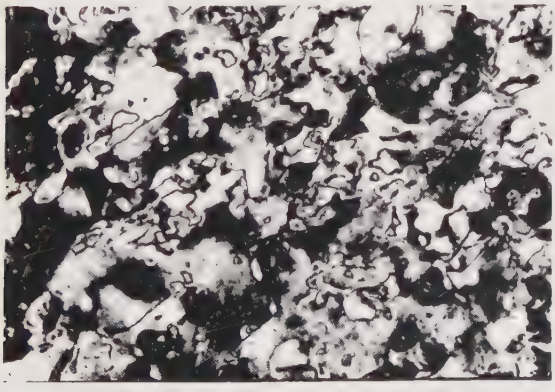


PHOTO I-3 : Texture marbrée - phase nématique.

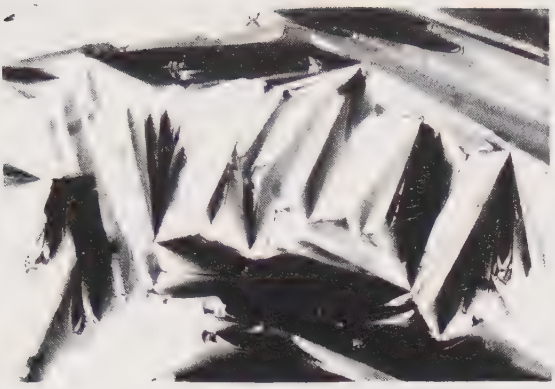


PHOTO I-4 : Texture en éventail ("fan-shaped texture") - phase smectique A (Cf. II).

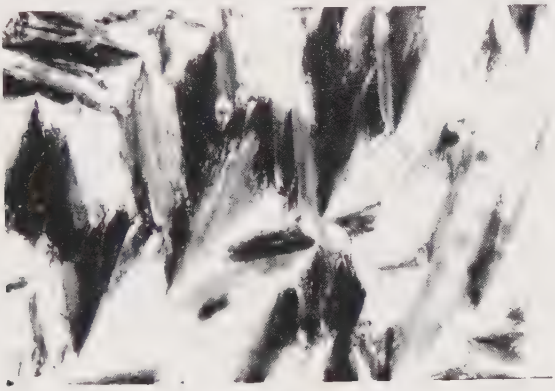


PHOTO I-5 : Texture en éventail brisée("broken fan-shaped") - phase smectique C (Cf. II).

PHOTO I-6 : Deux types de textures mosaïques.

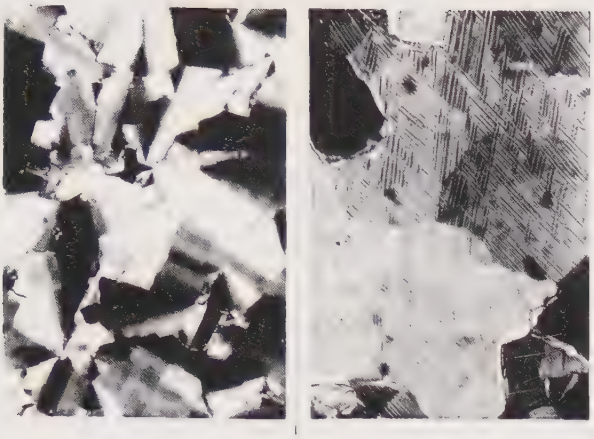


PHOTO I-7 : Deux types de textures **rayées** : a) transitoire b) **permanente.**

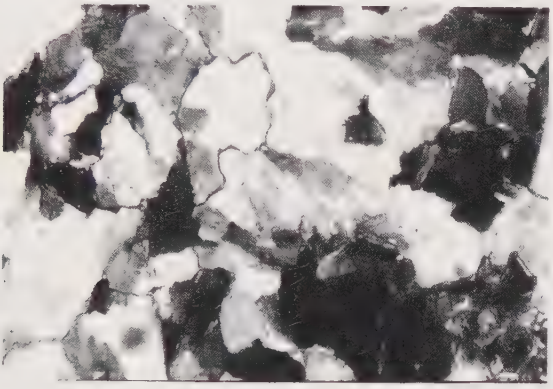


PHOTO I-8 : Texture brisée mosaïque - phase smectique B_C ou smectique G (Cf. II).

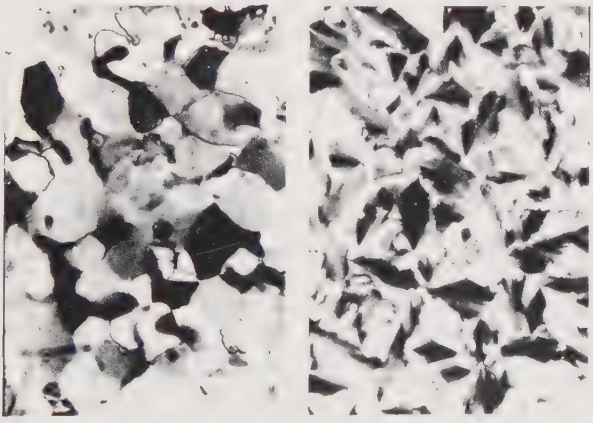


PHOTO I-9 : Deux types de paramorphoses :
"souvenir" de texture en éventail
"souvenir" de texture mosaïque
} en phase nématique

en éventail brisées , "broken fan-shaped"

en éventail rayées , "striped" "

polygonales simples ou brisées

- Textures mosaïques
- Textures planaires homogènes ou marbrées
- Textures pseudo-isotropes.

Il serait trop simple que chaque texture soit caractéristique d'une seule mésophase. Aucune ne les exhibe toutes mais chacune peut se présenter sous un ou plusieurs visages (Cf tableau I-1) dont nous proposons les plus fréquents ci-après. Malheureusement, il est nécessaire de préciser que l'aspect n'est pas toujours vraiment significatif ; les photographies des pages suivantes sont caractéristiques mais sélectionnées.

- Des changements de textures provoqués

Une rapide vision de ces textures peut donc fournir un premier diagnostic sur la nature des mésophases . Mais il reste très dangereux de fonder une classification sur ce simple critère. Le plus souvent, ce que l'on discerne n'offre qu'un rapport confus avec ces clichés choisis à titre d'exemple, sans oublier l'écueil représenté par ces *"surfusions de l'aspect "* que sont les paramorphoses (photo I-9). D'où la nécessité de créer et de voir la différence. La méthode de contact le permet... jusqu'à plus ample informé. Elle s'appuie sur des principes d'isomorphisme. De quoi s'agit-il ?

Deux composés cristallins ne forment pas en général de solution solide ; appartenant au même système encore faut-il que les paramètres des mailles soient suffisamment proches pour qu'il s'ensuive une miscibilité.

Il n'en est pas de même avec les phases mésomorphes où des déformations sont plus aisées, ce qui entraîne que deux mésophases de même symétrie sont à coup sûr miscibles : celles-ci sont alors isomorphes et affectées à un même groupe. Puis en application du principe qui veut que deux phases isomorphes à une même troisième soient isomorphes, de proche en proche on affecte une identité à toute mésophase anonyme . Reste à cerner une *"base"*.

D'un point de vue pratique :

On laisse cristalliser deux substances au contact l'une de l'autre.

- l'une (A) dont le polymorphisme est connu,

- TABLEAU I-1 -

TEXTURES	PHASES										
	N	N^*	S_A	S_B	S_B^*	S_C	S_C^*	S_D	S_E	S_F	S_G
à défauts	*oui*			*oui*	*oui*	*oui*	*oui*			*oui*	
en éventail simple			*oui*								
en éventail brisée						*oui*					
rayée				*oui*++	*oui*		*oui*		*oui*++		
polygonale simple		*oui*	*oui*								
polygonale brisée						*oui*				*oui*	
mosaïque				*oui*				*oui*	*oui*		*oui*
planaire homogène	*oui*	*oui*	*oui*	*oui*							
planaire marbrée	*oui*										
pseudo-isotrope	*oui*		*oui*	*oui*				*oui*	*oui*		

+ : *N = nématique*
N^* = cholestérique
S = smectique (* = chiral)

++ : *apparaissent au cours de la transition vers la phase concernée.*

Une description détaillée des diverses phases éclaire plus loin les symboles utilisés ici (Cf. II-2). En outre, ce tableau ne se veut pas exhaustif mais veut simplement illustrer les propos du paragraphe I-4.

- l'autre (X) dont une ou plusieurs phases sont de nature inconnue.

Par la diffusion qui s'est opérée, précédant la cristallisation, lors de la mise en contact , d'une extrémité à l'autre de la préparation,toutes les concentrations du mélange binaire sont observables.

Au cours d'une variation thermique trois cas simples sont possibles qui prouvent l'isomorphisme d'une mésophase de A avec une mésophase de X :

a) un front de transition balaye continûment la préparation de A vers X (ou inversement) (fig. I-10);

b) deux fronts de transition , initialement confondus, s'écartent à partir de la zone centrale pour gagner les extrémités A et X (fig. I-11).

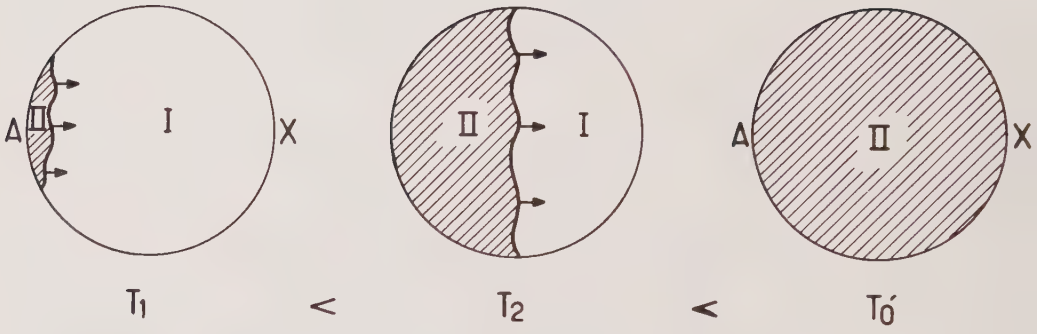
c) deux fronts de transition se rapprochent à partir des extrémités A et X et se fondent dans la partie centrale de la préparation(fig. I-12).

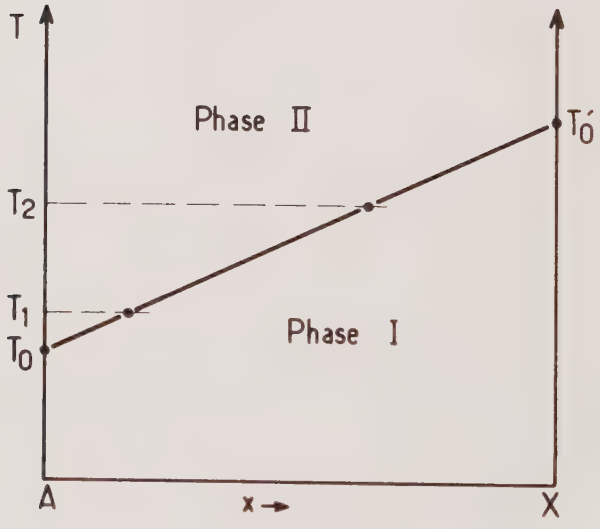
Si, par contre, il demeure une solution de continuité en un quelconque lieu de la préparation les mésophases contigües ne sont pas considérées comme isomorphes.

Enfin on comprend, à partir des quelques schémas précédents, comment se définit l'allure des diagrammes de phases binaires température-concentration : il suffit de soigneusement noter la création, le déplacement, la disparition de fronts de transition sur une seule préparation de contact . Toutefois il est parfois délicat de transposer ce que l'on regarde à un système d'axes (T,x) étant donné la complexité et parfois l'étrangeté du comportement de certains mélanges(Cf. VI-2).

I-5 CE QUE L'ON NE VOIT PAS :

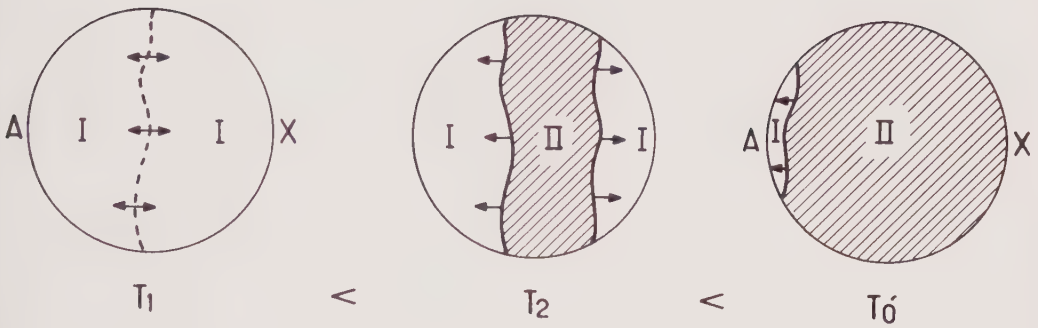
Tout ou presque de la structure intime des mésophases échappe naturellement à l'observation directe . Seul peut-être l'empilement de couches dans les smectiques peut se déduire de la succession de gradins créés à la surface libre d'une goutte. Les caractères biaxe et uniaxe se distinguent aussi par la réalisation de figures de conoscopie. Enfin certains spécialistes interprètent les défauts et leurs topologies en termes de symétrie des structures mésomorphes. Obtenir des renseignements plus fins est dévolu aux techniques plus complexes que sont les rayons X et la diffraction des neutrons.Que peut-on retenir de l'apport de celles-ci ? Très succinctement, elles distinguent, exception faite du nématique dont la répartition spatiale des molécules est bien connue,deux groupes de phases smectiques :





* Nota : les températures T_0 et $T_{\acute{o}}$ sont déterminées avec exactitude indépendamment et par avance dans les produits purs

FIGURE I-10



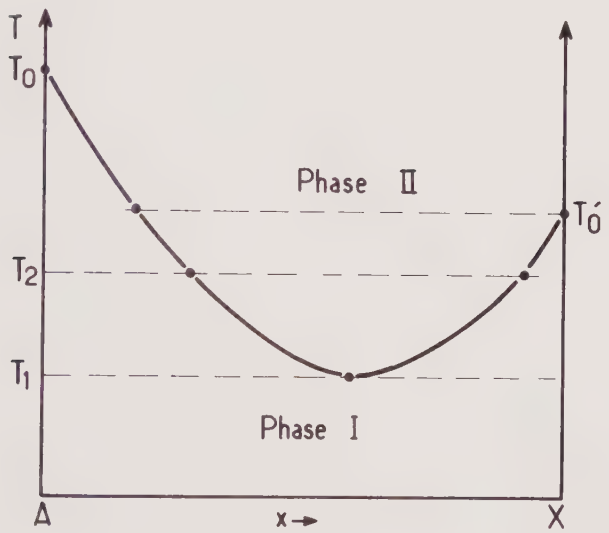
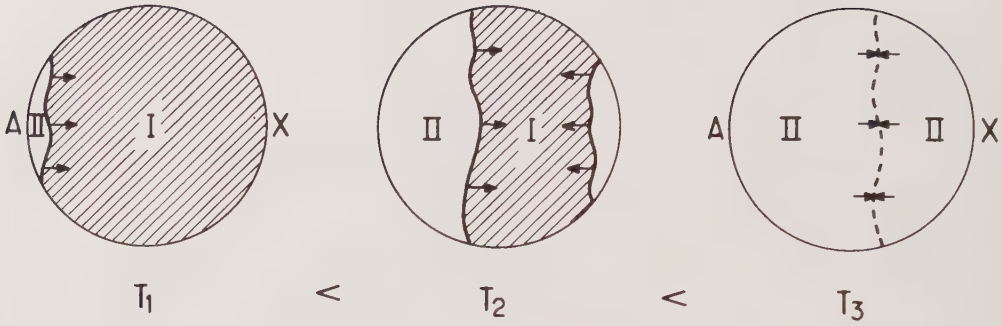


FIGURE I-11



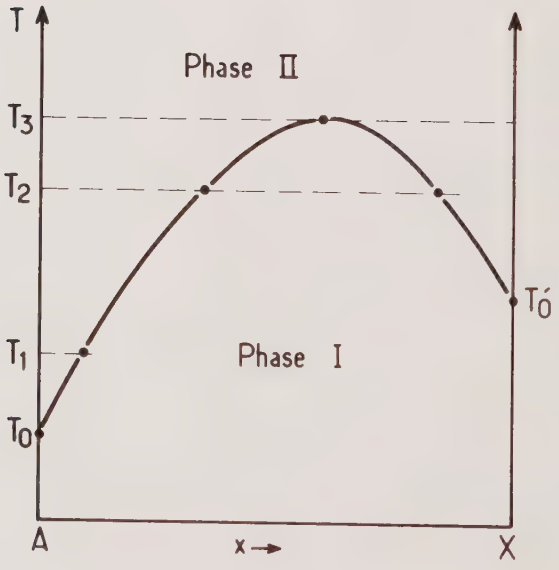


FIGURE I-12

- les unes *"désordonnées"*,les plus proches du liquide bien entendu.
    - un axe moyen des molécules orthogonal au plan des couches décrit un smectique A , un axe moyen incliné un smectique C.
- les autres plus complexes dotées d'une géométrie globalement hexagonale, avec ou sans inclinaison de l'axe moyen (smectiques H et G opposés à smectiques B et E).

Confrontée à la précision géométrique de ces arguments la méthode avoue dès lors certaines limites et dans le domaine même où elle semblait souveraine, la caractérisation des mésophases, elle prête le flanc à la critique.

Outre cet important problème d'identification,il faut considérer que ces organisations différentes résultent d'interactions diverses au niveau moléculaire impossibles à voir au sens propre ; de ce point de vue aussi des techniques raffinées de mesure peuvent paraître les plus aptes à illustrer les propositions des modèles phénoménologiques ou autres. Et pourtant dans ce domaine la microscopie peut se révéler un auxiliaire simple mais essentiel.

Plus que les précédents , ce paragraphe trouvera son illustration dans la suite.

II - POLYMORPHISME OU POLYSEMIE ?

Pour éviter qu'un jour un chapitre ne se conclue ainsi, il est nécessaire d'éliminer les questions qui commencent à poindre à la lecture des pages précédentes . Recouper le plus grand nombre d'indications , recueillies selon plusieurs techniques ou issues de plusieurs sources,s'avère donc singulièrement utile du fait que dans ses préoccupations premières , un physico-chimiste doit s'assurer que le système qu'il étudie correspond bien à l'idée qu'il s'en fait. Dans le domaine de l'étude des propriétés physiques des mésophases,une telle démarche relève souvent de l'évidence mais aussi plonge parfois dans la perplexité si la nature du milieu concerné prête à confusion. Sur ce point nombre de contradictions subsistent,tentons avant tout de ne pas les ignorer.

II-1 BILAN DE LA MICROSCOPIE OPTIQUE

Tous les résultats de la microscopie sont basés sur le principe de miscibilité totale {1} précédemment illustré . Par ce biais , tout nouveau composé voit ses diverses mésophases identifiées par rapport à celles de substances déjà référencées. Aux tout débuts, le nombre limité d'individus n'a pas toujours permis de réaliser,dans tous les cas,des miscibilités totales; d'où une certaine tendance à multiplier les phases inconnues. Depuis, le choix est devenu si vaste qu'il est quasi impossible de ne pas trouver le ou les individus connus susceptibles de s'identifier à un nouveau venu , ce qui a permis de s'en tenir à une nomenclature relativement condensée.

Outre donc la phase nématique, N {2} , sept types de phases smectiques sont *"différenciées"* par microscopie.A chacune est affectée l'une des sept premières lettres de l'alphabet S_A, S_B et S_C {3} ; S_D {4} ; S_E {5} {6} ; S_F et S_G {7}. En ce qui concerne les phases chirales du type cholestérique (ou nématique *"twisté"*) déjà présentées dans la première partie,

elles ne se distinguent pas de leur alter-ego non hélicoïdales {8} {9} : en fait , la moindre addition d'un composé optiquement actif rend chirale une phase N{10}ou S_C {11}, entraînant automatiquement une miscibilité totale : il ne peut exister de transition thermotrope entre phase chirale et phase non chirale de même structure. Toutefois on les distingue par un astérisque (nématique chiral : N^*, smectique C chiral = S_C^*).

Cette classification permet alors de préciser l'ordre de stabilité thermique des mésophases les unes par rapport aux autres {12}. La quantité très importante de substances observées a fourni de très nombreuses variantes de polymorphisme. Ces diverses séquences de transitions successives sont regroupées dans le tableau I.

- TABLEAU II-1 -

d'après la référence {13}

monomorphismes	N	trimorphismes	N A B
	A		N A C
	C		N A G
	E		N C B
			A B E
dimorphismes	N A		A C B
	N B		A D C
	N C		A B G
	N G		A C G
	A C		
	A B	tétramorphismes	N A C B
	A E		N A B E
	D C		N A B G
	C B		A C F G
	B E {14}		
		pentamorphisme	N A C B G
		hexamorphisme	N A C F B G

N = nématique A B C D E F G = smectiques

Une synthèse de ces suites alphabétiques donne le polymorphisme imaginaire le plus complet possible dans lequel la succession des phases serait celle-ci :

N A D C F B $\begin{cases} G \\ E \end{cases}$, la température allant en décroissant.

La position respective de G et E ne peut être définie car aucun composé connu à ce jour ne présente à la fois ces deux transformations (ce qui n'est peut-être pas étonnant:cf. II-3).

Voilà donc, de la part de la microscopie optique, un ensemble de conclusions qui semble solidement construit et somme toute assez simple. Il est bon cependant de préciser que le mérite d'une telle homogénéité revient essentiellement à la seule école de Halle et à ses disciples ou émules à l'étranger. Il est d'ores et déjà évident que, vu la complexité de certains diagrammes de phases et la minutie qu'exige leur constitution, des oppositions intrinsèques apparaissent. Elles seront d'autant plus nombreuses à dissiper que se multiplieront les composés et les expérimentateurs tentés par cette technique à aborder avec prudence.

II-2 AUTRES TECHNIQUES FONDAMENTALES

Nombreuses sont celles sensibles à des changements de phase dans les cristaux liquides mais peu sont aptes à fournir des éclaircissements sur la nature même des états mésomorphes. Deux types seulement semblent capables de préciser soit l'organisation soit les mouvements moléculaires en phase cristal liquide : des techniques de résonance et des techniques de diffusion ou diffraction. Ainsi, R.M.N. {16} {17} {18} et résonance nucléaire quadrupolaire {19} s'attachent à déterminer les rotations moléculaires dans les diverses mésophases. Ces mouvements intimes des molécules sont aussi très bien suivis par diffusion des neutrons {20} {21} {22} {23}.

Mais nous laisserons le détail de ces résultats dans l'ombre, car l'échelle des descriptions qui nous intéressent (et par là leur finalité) s'accorde bien mieux avec les observations réalisées par diffraction des rayons X dont nous allons discuter.

Qui peut le plus peut le moins serions-nous tenté d'affirmer. Que représente en effet l'identification d'une poignée de mésophases en face des 14 systèmes et 230 groupes révélés à l'état cristallin ? Là, rien n'est simple , car la relative désorganisation du milieu mésomorphe et donc sa plus grande symétrie rend diffus le ou les anneaux recueillis sur des diagrammes de diffraction aux petits angles.

Suffisamment de résultats ont malgré tout été acquis et d'après l'allure des clichés les interprétations structurales inclinent à la classification suivante :

- une phase nématique dont l'arrangement moléculaire est connu de longue date{24}et dont le degré élevé

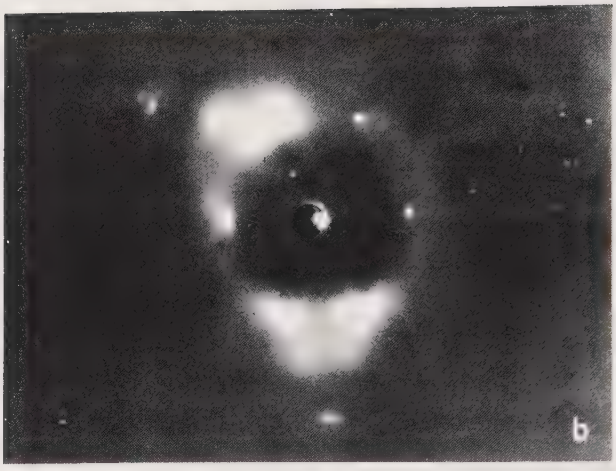


FIGURE II-1 : Diffraction de R.X. par une phase S_B ; 6 taches disposées aux sommets d'un hexagone sont visibles (Cliché : A.M. LEVELUT).

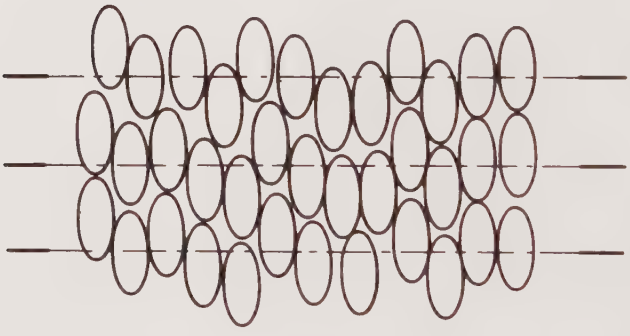
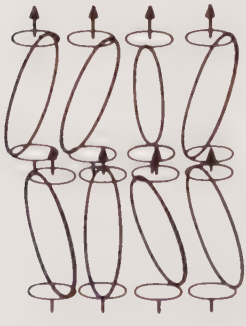


FIGURE II-2



de symétrie laisse filtrer assez peu de renseignements {25} {26},

- plusieurs phases smectiques dont la caractéristique commune est bien sûr une structure lamellaire, l'écart entre deux plans successifs donnant des indications sur l'inclinaison des molécules à l'intérieur de ceux-ci (première et deuxième réflexion de Bragg sur les clichés Debye-Scherrer(figure II-1) .

Parmi celles-ci se distinguent :

- des smectiques *"désordonnés"*

Phase S_A [+] et Phase S_C } bien connues {25} {27} {28} et sans ordre dans les couches(figureII-2a).

Certaines constatations {29} {30} laissent toutefois supposer qu'en phase S_A les molécules pourraient être inclinées (figure II-2b) {31} {32} à l'instar des phases S_C biaxes (figure II-3), le caractère uniaxe résultant d'une compensation due aux positions aléatoires des molécules sur les génératrices d'un cône.

- des smectiques *"ordonnés"*

Phase S_B : la structure est hexagonale{33}{34} avec une imbrication locale des molécules normales aux plans contenant les hexagones en chevrons, disposition dite *"en arête de hareng"* (herring bone) {35}. Trois mailles élémentaires de ce type obtenues par rotation corrélée de $2\Pi/3$ du réseau rectangulaire de l'une à l'autre sont équiprobables (figure II-4a) : ceci détermine une structure globalement uniaxe(figure II-4b).

Phase S_B avec inclinaison des molécules {36}{37} par rapport aux plans des centres de masse : la structure est monoclinique {38} {39}. L'organisation locale en chevrons est conservée.

Phase S_E {40} : structure orthorhombique {35}{41} . Les molécules sont normales aux plans des couches. Cet empilement est très proche du S_B si ce n'est qu'un seul type de maille *"herring-bone"* se répète *"à longue distance"* (figure II-5). Seules seraient autorisées des rotations corrélées d'angle Π.

+ *Autant que faire se peut nous utilisons les indices alphabétiques de l'école de Halle dans cette classification. Nous verrons plus loin dans quelle mesure ceci se justifie.*

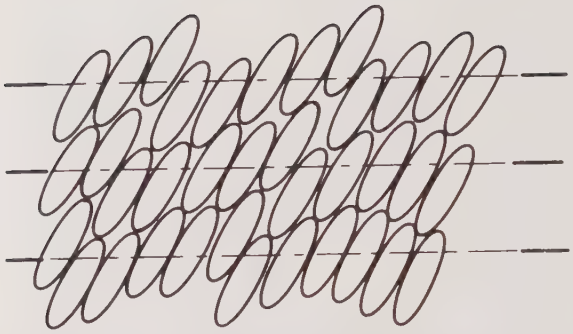


FIGURE II-3

Figures II_2 a II_2 b et II_3 : les ellipses sont des coupes droites longitudinales des ellipsoïdes représentatifs des molécules

Figures II_4 a II_4 b et II_5 : les ellipses sont des coupes droites transverses des ellipsoïdes représentatifs des molécules

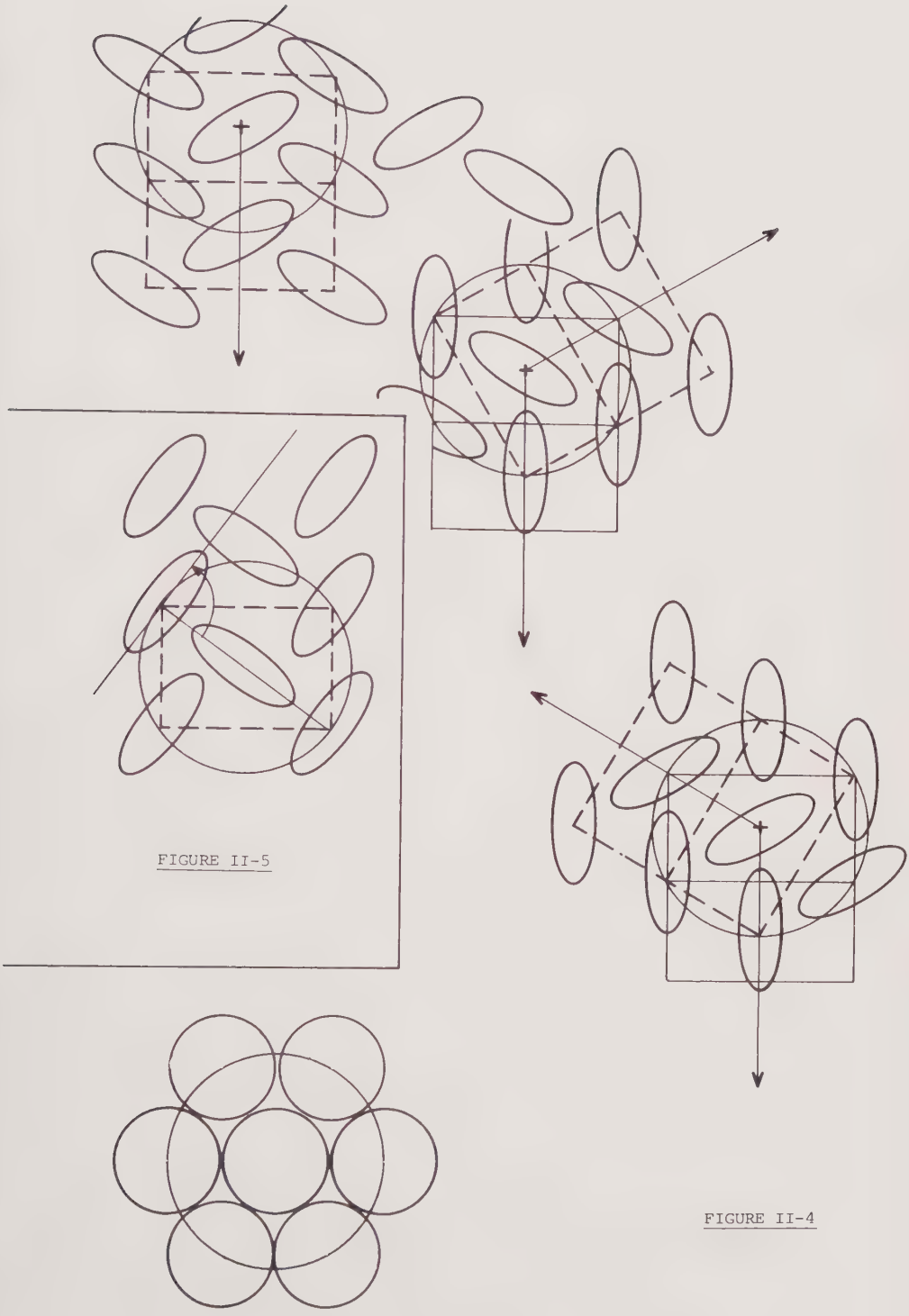


FIGURE II-5

FIGURE II-4

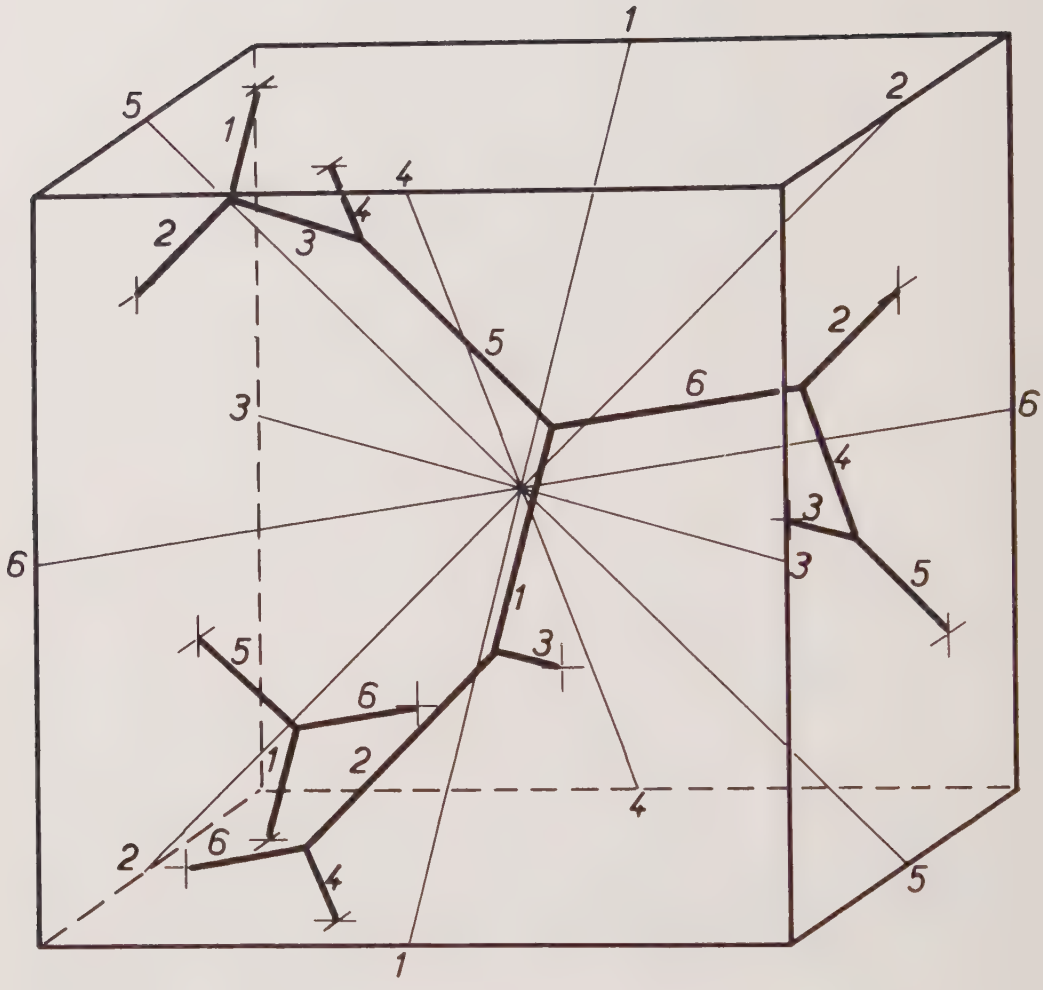


FIGURE II-6 : Schéma de la structure cubique proposée pour la phase S_D. Chaque segment gras correspond à l'axe moyen d'un "bâtonnet" formé d'un ensemble de molécules (∿ 50) . Chacun est tour à tour parallèle à l'un des six axes d'ordre 2 du cube qui représente la maille élémentaire (numérotés de 1 à 6). Ainsi se développent deux chaînes de bâtonnets indépendantes (dont une seule représentée ici ; la seconde se déduit d'une inversion par rapport au centre du cube) dont la structure d'ensemble possède la symétrie cubique. A l'intérieur de chaque bâtonnet cylindrique, les molécules localisent leurs extrémités polaires proches de l'axe et les longues chaînes aliphatiques (18 CH_2 typiquement) qui leur sont opposées emplissent le reste du volume du cube. *(D'après A. TARDIEU, J. BILLARD ; J. Phys. Coll. C3, 37 , C3-79 (1976)).*

Les coupes elliptiques qui participent à un chevron étant orthogonales, le caractère uniaxe est préservé.

Phase S_E avec inclinaison des molécules{42} {35} {41} pour laquelle l'organisation *"longue distance"* en chevrons est conservée.

En résumé, à ce stade, la diffraction des rayons X discerne 6 phases smectiques :

- S_A et S_C
- S_{B_A} et S_{B_C}, S_{E_A} et S_{E_C} ainsi indicées par analogie avec les deux mésophases *"désordonnées"*.

Il faut situer à part les phases S_F et S_D.

- Pour l'instant, trop peu d'indications encore ont été rapportées sur la *"cristallographie"* de la première.
- Quant à la phase S_D {40}, elle se classe résolument à l'écart de par sa structure cubique (figure II-6) et le peu d'exemples connus . En réalité il n'est même pas possible de parler de structure en couches pour cette mésophase.

II-3 CONFRONTATION

a - *D'UN SIMPLE POINT DE VUE PRATIQUE :*

Pour esquisser un diagramme de phases complet d'où découle l'identification visée, la méthode de contact n'exige que quelques milligrammes de chacun des produits et , dans les cas les plus simples, quelques minutes d'observation.

Quelle que soit la phase en question , appliquer la technique de diffraction aux petits angles est ardu. Plusieurs heures d'exposition sont parfois nécessaires pour développer un cliché exploitable. Enfin, les diagrammes de poudres étant moins riches d'enseignement, il faut s'efforcer d'étudier des *"monocristaux"* souvent délicats à générer.

Conséquences :

La technique de miscibilité peut passer en revue et classer les centaines de substances nouvellement synthétisées {43}.

La diffraction des rayons X, loin d'être routinière dans les conditions exigées, n'a pour l'instant pris dans ses

faisceaux que quelques dizaines de substances dont seulement un petit nombre a pu être aisément étudié sous forme de monocristaux.

b - *DU POINT DE VUE DES RESULTATS*

- Revers de son côté pratique , la méthode de contact paraît assez grossière et, dans certains cas difficiles où plusieurs transformations peuvent avoir lieu pour des variations infimes de concentration, il est possible qu'elle induise en erreur... ce qui peut expliquer certaines difficultés qui seront précisées plus loin.
- Les interprétations des clichés RX sont difficiles à mettre en doute et les différenciations essentiellement structurales qu'elles proposent semblent plus rigoureuses.
- Reste à comparer les conclusions de l'une et l'autre méthode , ce que nous avons fait dans le tableau ci-après dont la légende est explicitée ci-dessous :

LEGENDE DU TABLEAU II-2 :

- *id. signifie l'accord entre les deux méthodes sur l'identification d'une mésophase d'une même substance sans aucune contradiction.*
- *case vierge : les deux méthodes ne se heurtent pas dans ces cas-là non plus. (Exemple : nulle phase identifiée S_A par RX n'a été classée S_C par miscibilité)*
- *opp(a) représentent les conflits existants , les (b) RX affectant à la mésophase, dans la référence (a), un symbole différent de celui affecté à la même mésophase par miscibilité dans la référence (b), ceci pour une même substance.*

REMARQUE :

Une ligne a été rajoutée pour la phase S_H proposée par DE VRIES {39} {42} car peut-être est-il possible de la distinguer par miscibilité {49} des smectiques B avec lesquels, selon ses principes, la miscibilité l'a toujours confondue jusqu'en 1977.

- TABLEAU II-2 -

Misc. \ RX	S_A	S_C	S_{B_A}	S_{E_A}	S_{B_C}	S_{E_C}	S_F	S_D
S_A	id.							
S_C		id.						
S_B			{47, 33} opp {48} {44, 45}		{33} {42, 47} opp {44} {45, 48}		{15} opp {46}	
S_E				id.				
S_G					{42, 47} opp {13, 48}	{41} opp {13}		
S_F			{47} opp {48}		{47} opp {48}		{15, 47} opp {46, 48}	
S_D								id.
S_H					id.			

c - *SOLDE : LES AMBIGUITES*

Les divergences paraissent assez peu nombreuses et limitées aux phases les plus complexes mais peuvent s'avérer relativement graves . Pour illustrer ceci , deux exemples :

- Les RX distinguent deux phases smectiques B (B_A et B_C) d'une substance à l'autre mais aussi sur un même composé {47} . Des diagrammes de mélanges binaires semblent a contrario prouver que l'une et l'autre sont miscibles {45} . Mais comment expliquer alors que par microscopie il soit possible de déceler une transition dans les composés purs de la référence {47} qui correspondrait donc à une transition $S_{B_A} \rightarrow S_{B_C}$?
- Un autre exemple du même type peut être pris considérant l'antagonisme S_G-S_{B_C}. Pour un composé étiqueté S_G par miscibilité {13}, le cliché RX présente toutes les caractéristiques d'un S_{B_C} {47} . Or, il existe un composé qui présente successivement les deux phases S_B et S_G (miscibilité{13}) dans lesquelles les RX voient respectivement un S_{B_C} et un S_{E_C} {41}.
  Une phase proposée S_G par miscibilité peut donc apparaître sous deux images différentes (S_{E_C} et S_{B_C}) au regard des RX ?

Nous n'irons pas plus loin+ car une réalité s'impose ici : cette comparaison ne porte que sur une vingtaine de composés, les seuls à l'heure actuelle identiquement concernés par les deux techniques . Malgré ce faible nombre des hiatus assez nombreux et importants sont déjà apparents . Peut-être certains disparaîtront en raffinant l'une ou l'autre technique {49} mais il devient évident que des renseignements complémentaires obtenus par d'autres voies ne peuvent qu'être précieux.

II-4 CONTRIBUTIONS INDIRECTES

Un polymorphisme de degré n implique (n-1) transitions: cela est trivial. Celles-ci s'acompagnent d'une variation d'ordre. Il est permis de penser que tout détecteur sensible à cette évolution puisse déceler des caractéristiques parti-

---

+*Toutefois, il ne serait pas juste d'oublier que des contradictions internes peuvent aussi exister ; ainsi, par méthode de contact une même phase a pu être annoncée F{48} et B{50}, une autre B{44} et G{13}, et compte tenu de la remarque de la p.41 il est à craindre que l'on ne s'en tienne pas là !*

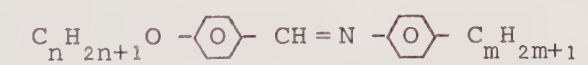
culières à ces divers changements de phase. Ainsi, de telles mesures, habilement couplées avec les observations fondamentales issues soit de la miscibilité soit des RX,sont susceptibles d'apporter des arguments décisifs sur *"la nature"* de l'une et l'autre mésophase qui participent à la transition.

Nous avons déjà vu {16} {17} {18}que tel pouvait être le cas de la RMN,bonne méthode pour mesurer l'angle d'inclinaison des molécules {51} . Ce paramètre est également à la portée de la résonance paramagnétique électronique {52} {53} {54} {55} {56} , l'intérêt s'étant essentiellement focalisé sur des phases smectiques B inclinées, mais une exploitation des résultats obtenus sur d'autres formes smectiques{57}{58} {59} peut être fructueuse , surtout si l'étude est menée en parallèle avec des identifications par miscibilité{60} .L'utilisation de sondes qui constituent autant d'impuretés est toutefois une difficulté, à moins de travailler avec des radicaux libres mésomorphes {60} . Toutes différentes sont les indications fournies par la technique Raman {61} {62} : les mouvements de rotation des molécules influent plus particulièrement sur celle-ci {63} {64} ; or , nous avons vu que la giration est un facteur important de différence entre mésophases complexes (S_B, S_E) . Malheureusement , la nécessité d'oeuvrer sur des monodomaines diminue singulièrement les possibilités de cette spectroscopie. Les mesures d'anisotropies d'indice de réfraction {65} {66} {67} se heurtent à ce même problème mais leur intérêt aux fins de comparaisons est indéniable {68}, ce qu'il est peutêtre exagéré d'affirmer au sujet des déterminations d'anisotropie diélectrique{69}{70}. Enfin, dans cette liste déjà longue on pourrait omettre tout simplement de signaler des mesures de volume spécifique {71} si une étude de ce type n'avait pas été entreprise en corrélation avec des analyses de structures par RX {72}{73}:c'est là un des rares exemples qui montre combien une telle collaboration est utile.

Rompons là avec l'énumération de travaux qui nous sont étrangers , et voyons maintenant comment nos propres moyens choisis pour suivre l'évolution de l'ordre (Cf. 1ère partie) peuvent permettre d'éclairer indirectement les énigmes du polymorphisme.

III - ANISOTROPIE MAGNETIQUE ET POLYMORPHISME {74}

Le détecteur dont nous sous-entendions l'usage à la fin du précédent paragraphe est donc l'anisotropie diamagnétique qui s'avère l'un des meilleurs révélateurs pour apprécier les variations d'ordre orientationnel dans les mésophases {75}, à coup sûr le meilleur dans le cas des nématiques. Ce sont donc des mesures de susceptibilité magnétique (χ) par la méthode de FARADAY qui constituent notre plate-forme expérimentale ; nous en avons déjà discuté dans la première partie. Après avoir dans ces prémices {76} {77} vérifié le bien fondé de la proportionalité de l'anisotropie magnétique $\Delta\chi$ et du paramètre d'ordre orientationnel η {75} en phase nématique , ce type d'observations a été étendu, apparemment avec succès,aux phases smectiques "simples" {77} {78} {79}.Sur ces bases nous nous sommes attaqués à des polymorphismes plus complexes tels ceux rencontrés par exemple dans les familles de bases de Schiff de formule générale :



p-alcoxybenzilidène-p'alkyl anilines plus prosaïquement baptisées " nOm " {80} .

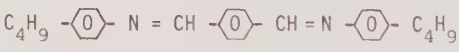
En soi ces mesures auraient un intérêt relativement limité, mais nous verrons quel parti il est possible d'en tirer du fait que ces séries d'homologues chimiques ont fait l'objet d'une abondante littérature+. Fait essentiel :un certain nombre de ces composés est passé à la fois par les tamis de la miscibilité {43} {48}et surtout des RX {47}.Certaines données comparatives manquaient,c'est pourquoi nous avons enrichi nos informations de mesures d'enthalpies de transitions.

+*Remarque : Le M.B.B.A., composé vedette de notre première partie et d'une multitude d'articles, appartient à ce groupe (notation contractée : 104).*

- TABLEAU III-1 -

			T_I^N		$T_{N(I)}^{S_1}$		$T_{S_1}^{S_2}$		$T_{S_2}^{S_3}$		$T_{S_3}^{S_4}$		$T_{S_4}^{S_5}$	
nO4	204	I	77.6	N										
	304	I	53.2	N	19.8	S_1								
	404	I	75.2	N	45.8	S_1	45.6	S_2	42.4	S_3				
	504	I	68.9	N	52.1	S_1	51.6	S_2						
	604	I	77.0	N	69.4	S_1	58.3	S_2	55.2	S_3				
	704	I	73.9	N	71.4	S_1	64.0	S_2	59.9	S_3				
	804	I			80.8	S_1	67.5	S_2	62.9	S_3				
50m	504	I	68.9	N	52.1	S_1	51.6	S_2						
	505	I	77.4	N	52.6	S_1	50.9	S_2	47.2	S_3	46.2	S_4		
	506	I	72.9	N	61.0	S_1	52.3	S_2	50.6	S_3	42.8	S_4	39.8	S_5
	507	I	77.8	N	63.8	S_1	55.0	S_2	51.7	S_3	37.1	S_4		
	508	I	73.9	N	66.5	S_1	52.2	S_2						
	408	I	78.0	N	63.1	S_1	48.0	S_2						
	705	I	83.0	N	80.0	S_1	67.9	S_2	63.2	S_3	57.0	S_4		
	707	I	83.8	N	83.5	S_1	71.6	S_2	68.6	S_3	54.9	S_4		
	TBBA*	I	238	N	201	S_1	174	S_2	146	S_3	80	S_4	68	S_5

* Ce composé de formule :



Terephtal **B**is **B**utyl **A**niline

a été rajouté de par son polymorphisme particulièrement riche et eu égard aux analyses fines auxquelles il a été soumis tant en miscibilité que par RX.

III-1 LES DEGRES DE POLYMORPHISME CONSIDERES

Le tableau III-1 regroupe les termes des séries de bases de Schiff qui font l'objet de notre étude. Leurs degrés respectifs de polymorphisme smectique (S_n) ainsi que les températures des transitions (T^n_{n-1}) sont également indiqués sans préjuger de la nature des phases smectiques (S_n).

Deux groupes se distinguent (nO4 et 5Om) dans chacun desquels, d'un élément à l'autre, un simple chaînon méthylène s'additionne en bout de l'une des extrémités aliphatiques.

Les synthèses {[74]} ont toutes été menées à bien au laboratoire[+]. Les températures de transition ont été relevées par observation au microscope polarisant.

III-2 RESULTATS D'ANISOTROPIE MAGNETIQUE

a - *TECHNIQUE*

Cela ne saute pas aux yeux au vu des quelques feuillets qui nous séparent de la première partie mais, depuis, nous avons nettement amélioré les performances de la balance de Faraday et de ses périphériques :

- détection minimale : 0.5 µg , ce qui permet une sensibilité de 10^{-10} u.e.m. C.G.S. sur la mesure de χ.

Deux raisons essentielles à ces progrès :

- un nouvel électro-aimant dont le champ utile maximum est porté à 15 kOe (au lieu de 10 kOe sur l'ancien).
- une régulation thermique au 1/100 de degré.

Cet équipement étant complété par un détecteur "à la hauteur", en l'occurence un multimètre Hewlett-Packard.

b - *EXPERIENCES*

Les courbes d'anisotropie magnétique résultant de mesures de susceptibilités ont été obtenues par refroidissement lent de l'échantillon depuis la phase isotrope ; ceci pour tous les corps cités dans le tableau III-1. Ce procédé permet d'atteindre les transitions monotropes. De la figure III-1 à la figure III-15 on peut observer les conséquences expérimentales du polymorphisme de chaque composé.

[+] *Nous exprimons nos remerciements à Mme DUPART et Mlle BABEAU qui ont réalisé ces condensations en série et parachevé la purification des produits.*

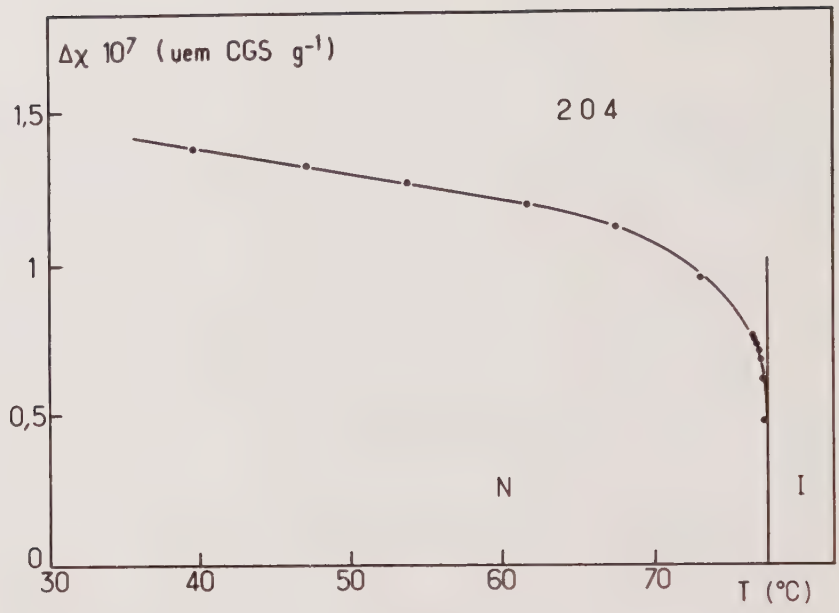


FIGURE III-1

FIGURES III-1 à III-15 et III-17 :

Variations thermiques de l'anisotropie magnétique macroscopique {définie comme $\Delta\chi = 3/2(\chi_{//} - \bar{\chi})$ (Cf : première partie)} pour les divers composés du tableau III-1.

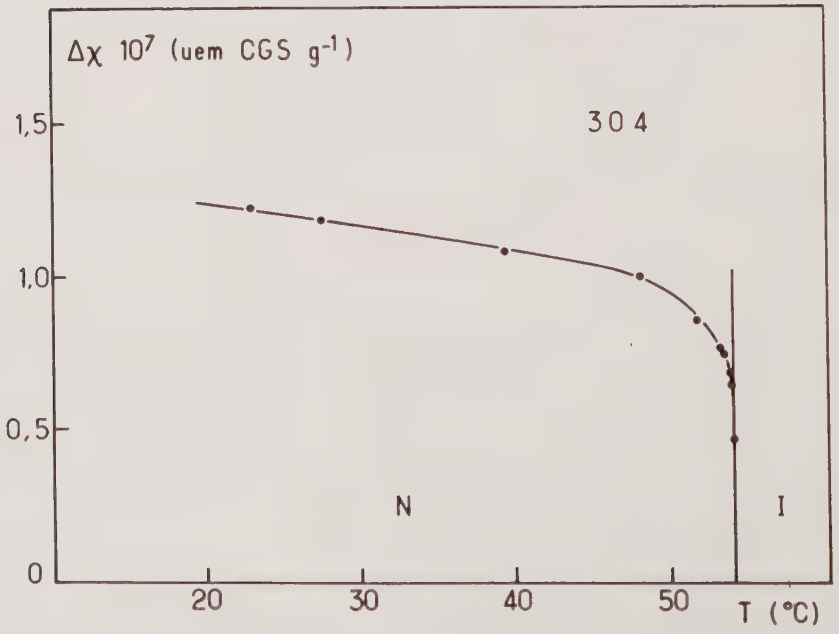


FIGURE III-2

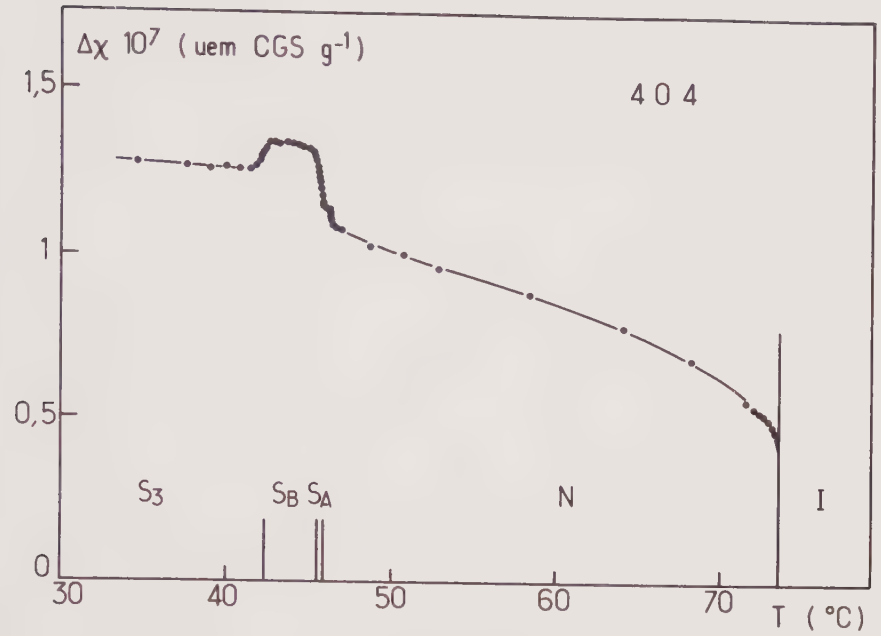


FIGURE III-3

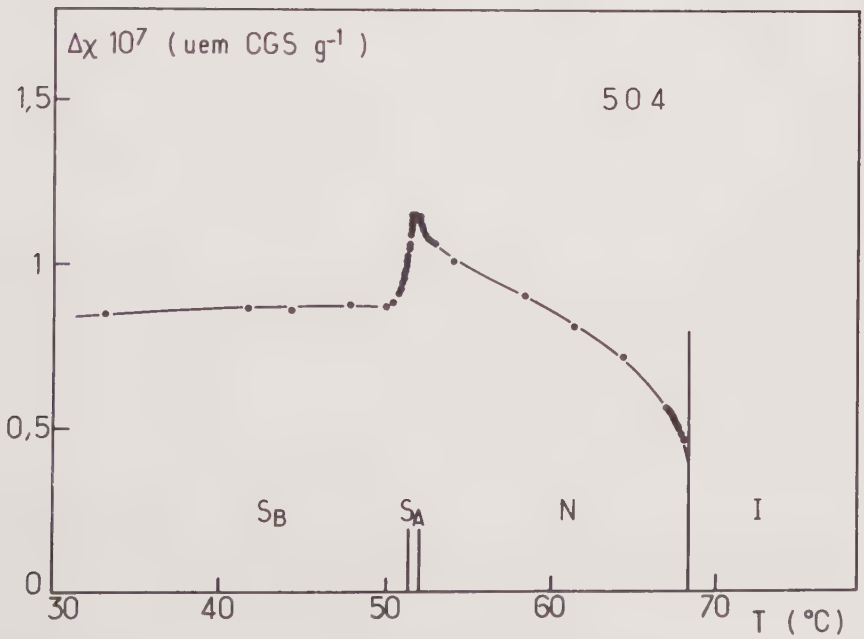


FIGURE III-4

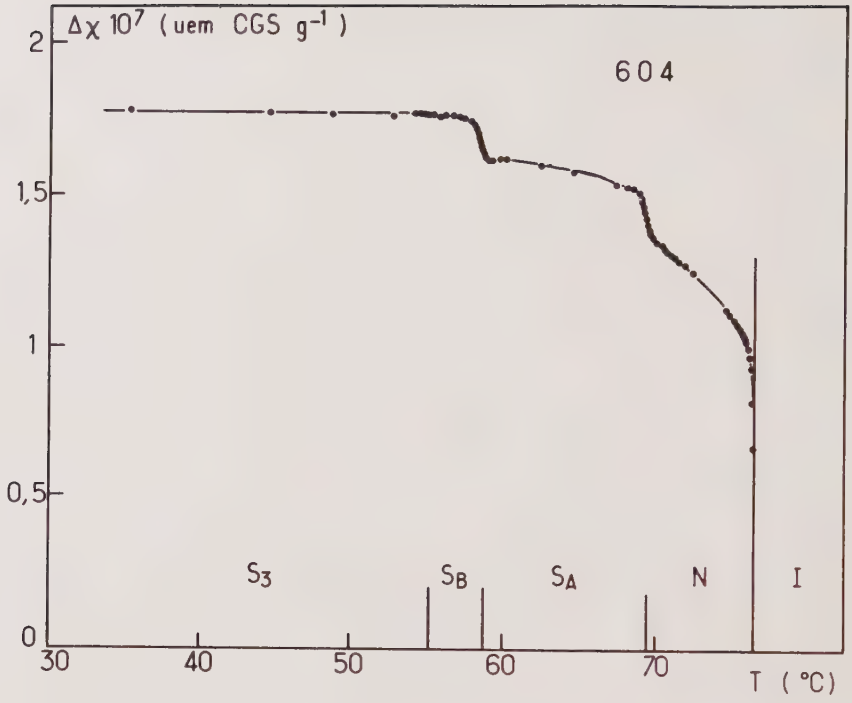


FIGURE III-5

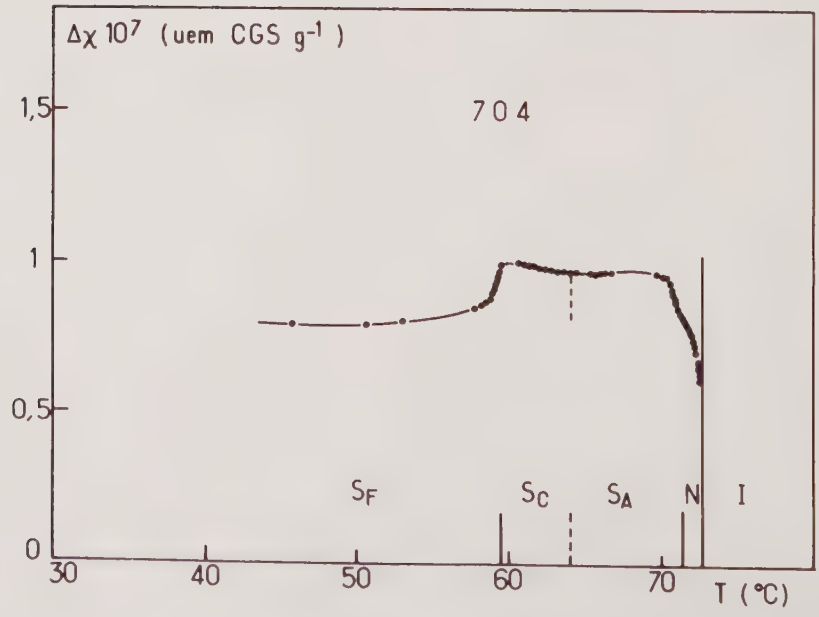


FIGURE III-6

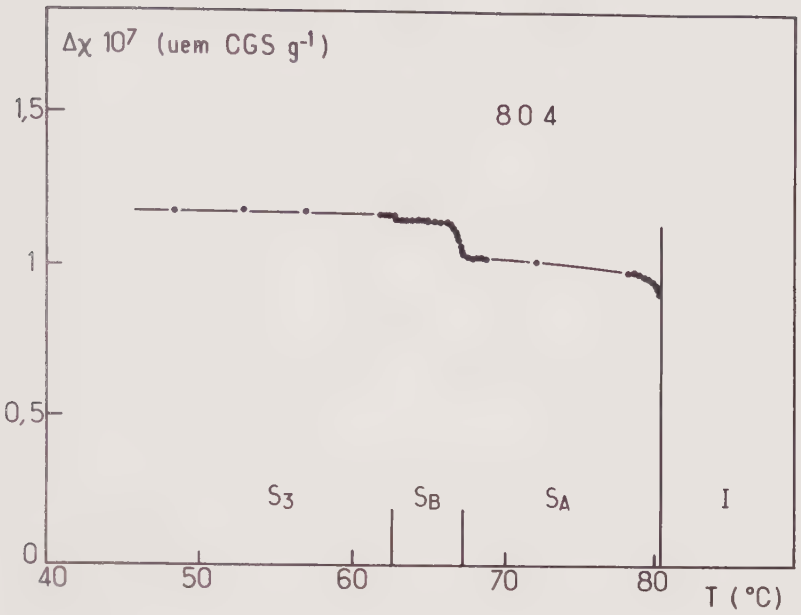


FIGURE III-7

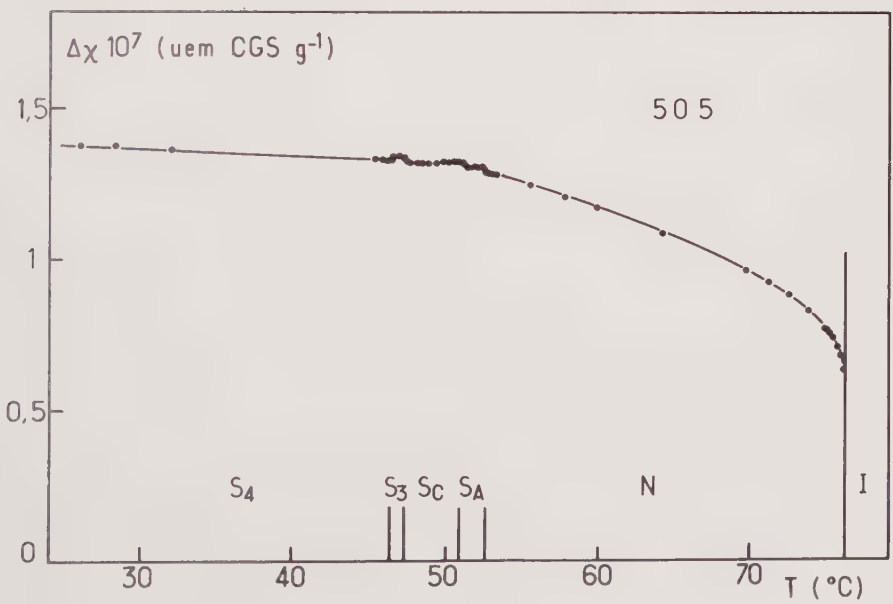


FIGURE III-8

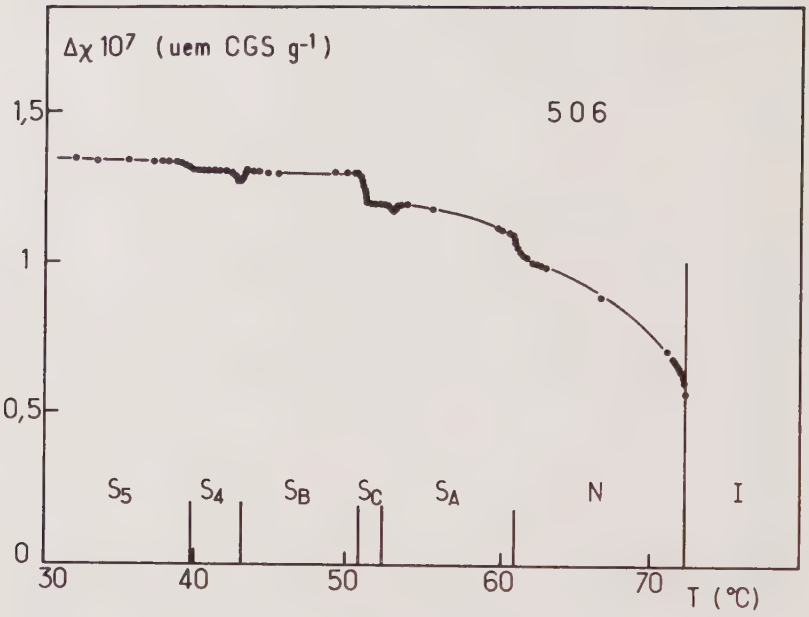


FIGURE III-9

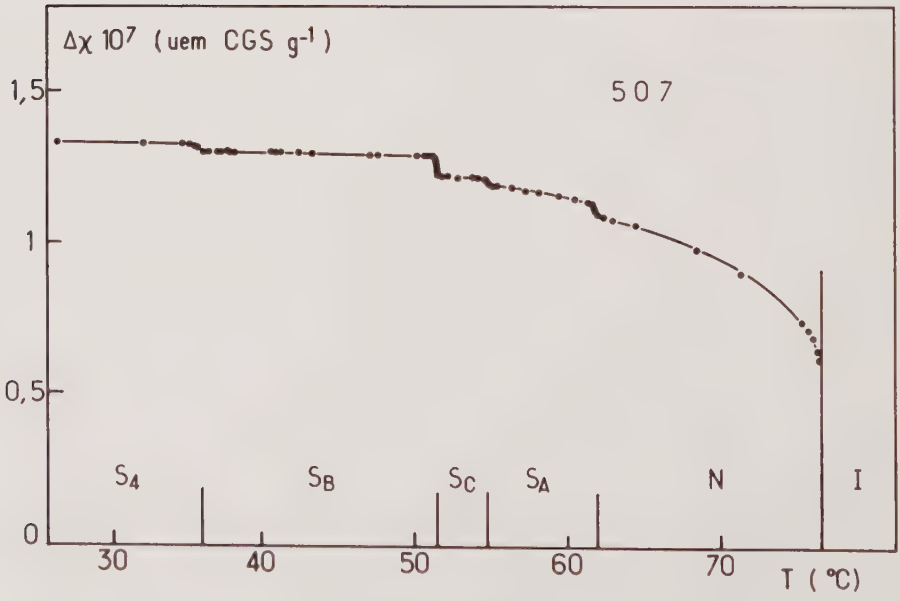


FIGURE III-10

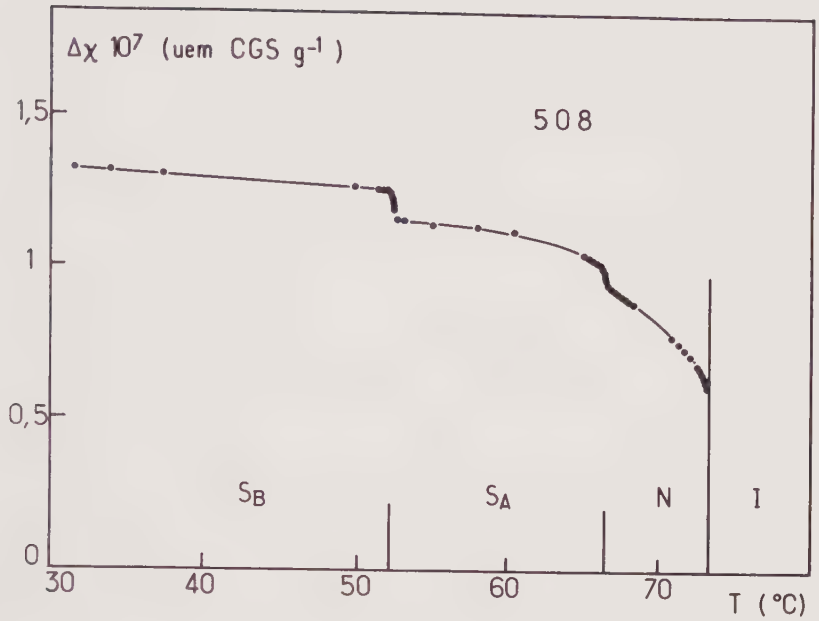


FIGURE III-11

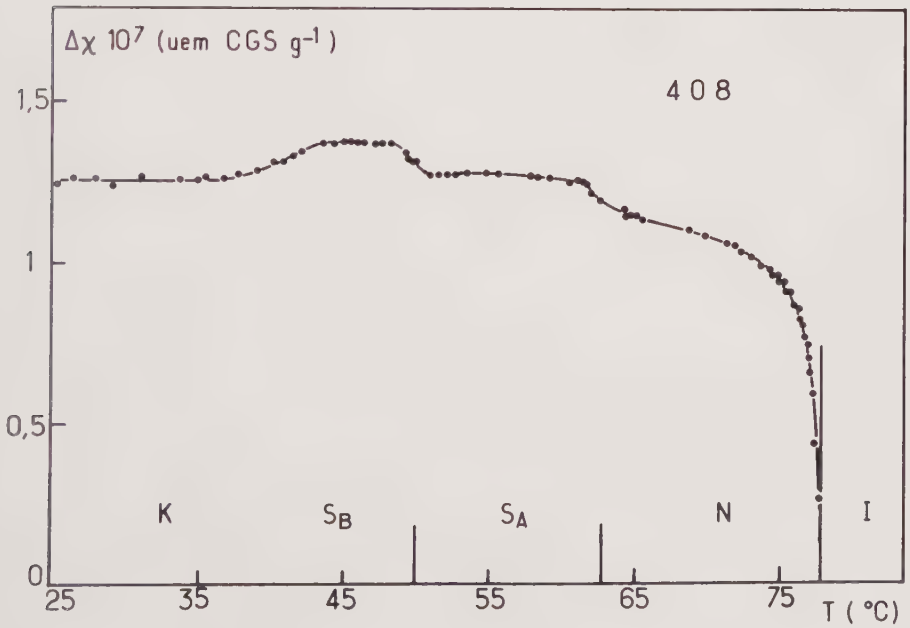


FIGURE III-12

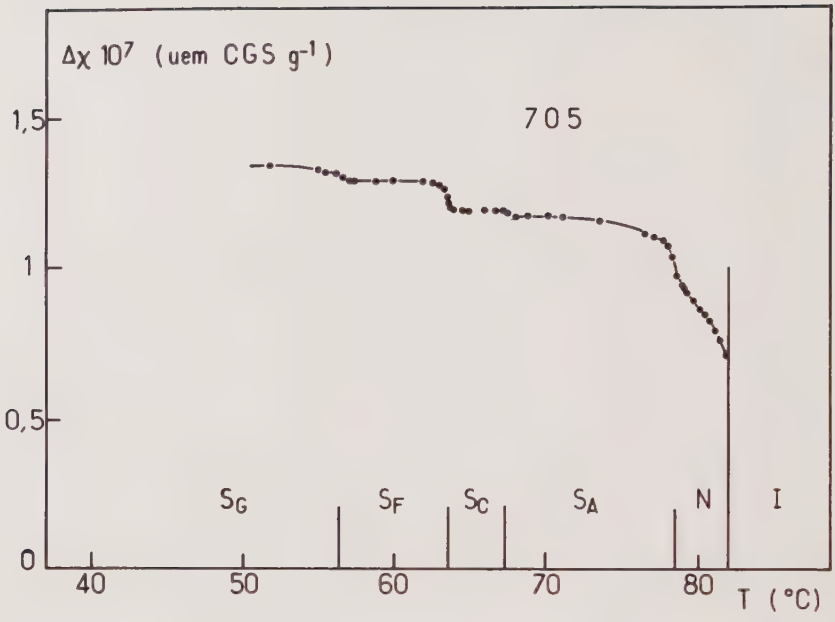


FIGURE III-13

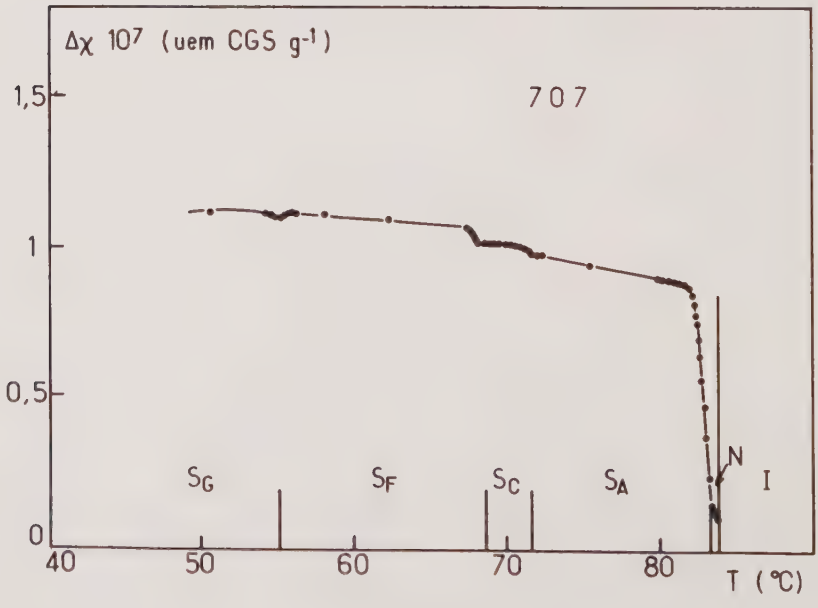


FIGURE III-14

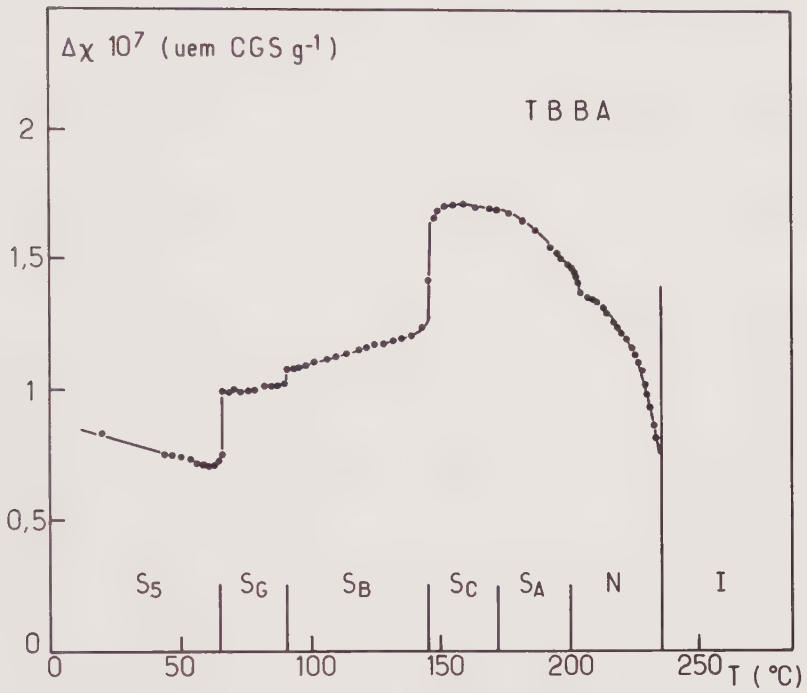


FIGURE III-15

Ce sont ces accidents qui apparaissent lors des changements de phases que nous allons analyser et discuter maintenant.

III-3 EXPLOITATION DE L'EXPERIENCE

Cette analyse va être faite essentiellement en termes de "sauts" d'anisotropie magnétique que l'on peut qualifier de variations d'ordre orientationnel perçu dans la direction du champ : une augmentation de $\Delta\chi$ est censée correspondre à un renforcement, une diminution de $\Delta\chi$ à une dégradation de cet ordre apparent.

Sur un plan général, il faut noter que dans presque tous les cas (hormis le 804) il existe des phases nématiques et smectiques A intermédiaires : or, il est connu que si la transition N-S_A se produit sous fort champ magnétique (supérieur à 10 kOe) il en résulte un monocristal de la mésophase smectique[+]. C'est un avantage indéniable de retrouver pour tous ces échantillons une structure orientationnelle comparable et surtout très "propre".

Nous n'ajouterons que très peu de choses sur ces phases I, N et S_A ainsi que sur les transitions qui les séparent car elles ont été fort bien analysées par ailleurs {[74]}. Précisons simplement que ces mésophases sont uniaxes et que les transitions sont généralement du premier ordre, ce qui explique les variations d'anisotropie et leur sens : ici commence à apparaître les enseignements que l'on peut tirer de ces courbes d'anisotropie magnétique.

a - *PHASES SMECTIQUES ET TRANSITIONS CORRESPONDANTES*

Deux axes de discussion sont proposés :

- l'un, primordial, consiste en une comparaison avec les conclusions portées par la miscibilité et les RX sur la nature des phases smectiques observées ;
- l'autre qui procède des conjectures précédentes traite plutôt de la nature des transitions par rapport aux prévisions théoriques des modèles microscopiques.

[+] *En ce qui concerne le 804 la transition I-S_A effectuée dans les mêmes conditions autorise à penser au vu des résultats que le même résultat est obtenu pour l'orientation de la phase mésomorphe.*

Les tableaux III-2,3,4 ci-contre récèlent en fait l'essentiel de cette étude critique mais ils méritent un long commentaire.

b - *TRANSITIONS $S_1 \rightarrow S_2$ DE TYPE $S_A \rightarrow S_C$*

Rayons X et microscopie sont d'accord pour les reconnaître dans les composés 704, 506, 507, 705, 707 et TBBA (figures III-6,9,10,13,14,15).En magnétisme,celles-ci se traduisent par une augmentation très faible ou à la limite indécelable de l'anisotropie magnétique.Ceci peut s'expliquer du fait que ces transitions sont prévues de caractère très faiblement premier ordre, voire second ordre (nos mesures le confirment). Dans un tel changement de phase "quasi continu",un monodomaine S_A se transforme en un domaine S_C "magnétiquement uniaxe" comme le propose la description théorique d'une phase S_C soumise à un champ {16} {17} : toutes les molécules peuvent être alignées selon sa direction comme l'illustre la figure III-16. Nul doute dès lors que le 505 possède également ce type de transition $S_A \rightarrow S_C$ car son comportement magnétique(figure III-8) est analogue aux précédents et sa phase S_2 est une S_C pour la microscopie.

Il faut noter par contre que dans le cas de variation brutale de l'angle d'inclinaison à la transition, comme c'est le cas pour un passage $N \rightarrow S_C$, une diminution nette de l'ordre orientationnel s'observe (figure III-17) {79}. Une variation discontinue serait une conséquence de la valeur déjà notable de l'angle d'inclinaison à la transition, d'où une désorganisation du milieu vers un état "magnétiquement polycristallin". Il semble donc possible d'associer un comportement magnétique spécifique à chaque classe $N\text{-}S_{C_1}$ et $S_A \rightarrow S_{C_2}$ de transition définie par DE VRIES {82}.

Sur cet exemple des changements de phase vers l'état smectique C on discerne déjà la complémentarité des mesures magnétiques avec les autres techniques et les conjectures qui peuvent en découler.

c - *TRANSITIONS $S_1 \rightarrow S_2$ DE TYPE $S_A \rightarrow S_B$*

Une comparaison RX, microscopie, magnétisme est possible sur le seul 408 pour lequel les phases S_1 et S_2 sont unanimement reconnues S_A et S_B (S_{B_A} par RX) : la transition correspond à une nette augmentation de $\Delta\chi$(figure III-12) ; il s'agit d'une transition au caractère premier ordre affirmé.Le gain d'ordre orientationnel ainsi mis en évidence traduit bien le passage d'une phase S_A uniaxe à une phase S_{B_A} *"orthogonale"* également uniaxe qui conserve aisément le caractère monocristallin de la précédente.

- TABLEAUX III-2,3,4 -

Méthode	Composé / Phase	408	506	507	704	705	707	TBBA	
Contact	S_1	S_A	S_A	S_A	S_A	S_A	S_A	S_A	
	S_2	S_B	S_C	S_C	S_C	S_C	S_C	S_C	
	S_3		S_B	S_B	S_F	S_F	S_F	S_B	III-2
	S_4		$S_?$	$S_?$		S_G	S_G	S_G	
	S_5		$S_?$					$S_?$	
RX	S_1	S_A	S_A	S_A	S_A	S_A	S_A	S_A	
	S_2	S_{B_A}	S_C	S_C	S_C	S_C	S_C	S_C	
	S_3		S_{B_A}	S_{B_A}	S_{B_C}	S_{B_A}	S_{B_A}	S_{B_C}	III-3
	S_4		$S_?$	S_{B_C}		S_{B_C}	S_{B_C}	S_{E_C}	
	S_5		S_{B_C}					$S_?$	
	Transition								
$\Delta\chi$	$S_1 \rightarrow S_2$	↗	↗	↗	→	↗	↗	→	
	$S_2 \rightarrow S_3$	↗	↗	↗	↘	↗	↗	↘	
	$S_3 \rightarrow S_4$		↘	↗		↗	→	↘	III-4
	$S_4 \rightarrow S_5$		↗					↘	

Tableau III-2 constitué à l'aide de nos propres observations de contact et des références {48} {80} {81}.
Tableau III-3 issu de la référence {47}.
Tableau III-4 nos travaux.

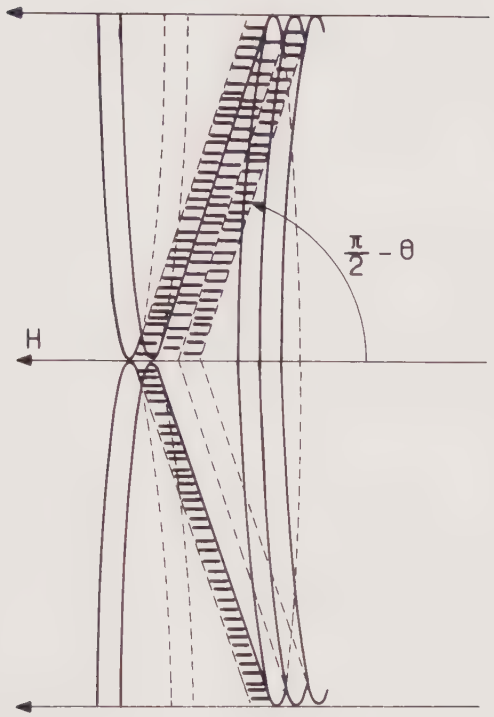


FIGURE III-16 : Représentation schématique d'une phase S_C d'angle d'inclinaison θ soumise à un champ magnétique H.

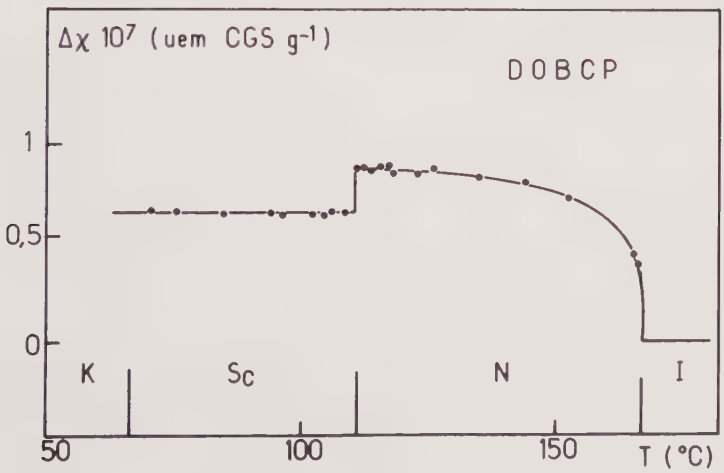


FIGURE III-17

De rapides méthodes de contact assurent que les phases S_2 des 404, 504, 604, 804 et 508 sont isomorphes à la phase S_B du 408. De fait l'analogie de comportement magnétique avec ce dernier composé n'est évidente pour les transitions $S_1 \rightarrow S_2$ des 404, 604, 804 et 508 (figures III-3,5,7,11) ce qui conforte l'identification proposée, à savoir $S_2 \equiv S_{B_A}$.

Par contre, le magnétisme pose le problème du 504 (figure III-4) pour lequel transiter de S_1 vers S_2 s'accompagne d'une diminution de $\Delta\chi$. Cette transformation s'apparenterait de ce point de vue au type $N \rightarrow S_C$ avec apparition brusque d'une inclinaison des molécules à la transition , ce qui conduit à penser que la phase S_2 du 504 est une phase S_{B_C} au sens des RX. Cette déduction est renforcée si l'on se reporte au cas de la transition $S_2 \rightarrow S_3$ du 704 qui est discuté plus avant.

Il s'agit d'un premier exemple où le magnétisme est amené à distinguer deux phases (au même titre que les rayons X) là où les critères de miscibilité peuvent laisser croire à l'isomorphisme. Il est simplement dommage que l'analyse cristallographique du composé 504 n'ait pas été faite.

d - *TRANSITIONS $S_2 \rightarrow S_3$ DE TYPE $S_C \rightarrow S_B$*

Dès que l'on aborde les indices supérieurs à 2 , la conduite de la discussion est plus délicate et, parfois, peut être moins rigoureuse. Toutefois, en identification microscopique seraient de ce type les transitions $S_2 \rightarrow S_3$ des 506, 507 et TBBA. La liste est plus longue selon les RX : 506, 507, 704, 705, 707, TBBA. Il est néanmoins satisfaisant de constater l'accord obtenu sur les 506, 507, TBBA pour lesquels la cristallographie différencie les caractères S_{B_A} (pour les deux premiers) et S_{B_C} (pour le troisième) de la phase S_3.

En magnétisme : nette augmentation de $\Delta\chi$ pour 506 et 507 (figures III-9,10), très forte diminution de $\Delta\chi$ pour TBBA (figure III-15). Ces résultats semblent s'accorder à ceux des RX et distingueraient donc deux types de smectiques B selon que les molécules sont inclinées ou non dans les plans (ce que ne fait pas l'identification microscopique). De plus , des structures S_{B_A} sont également proposées (Cf. tableau III-3) pour les phases S_3 des 705 et 707[+] : ceci est tout à fait cohérent avec les augmentations importantes de $\Delta\chi$ aux transitions $S_2 \rightarrow S_3$ de ces composés (figures III-13,14). La structure

---

[+] *Les conclusions portées sur ce composé sont difficiles à mettre en doute car elles sont tirées de mesures effectuées sur un monocristal de 707.*

S_{B_C} est par contre affectée à la phase S_3 du 704 et corrélativement une chute brutale de $\Delta\chi$ s'observe comparable à celles intervenant aux passages $S_1 \rightarrow S_2$ ($S_A \rightarrow S_{B_C}$) ou $N \rightarrow S_C$ du DOBCP (figures III-4,17). Ces mesures magnétiques semblent donc confirmer les conclusions cristallographiques contre l'avis des méthodes de contact selon lesquelles les phases S_3 des 704, 705 et 707 seraient toutes isomorphes à des phases S_F uniaxes.

D'un point de vue prévisionnel,il faut signaler enfin en l'absence de données RX que seule la variation ténue de $\Delta\chi$ à la transition $S_C \rightarrow S_3$ du 505 nous retient d'affirmer qu'il s'agit bien là d'une transition $S_C \rightarrow S_{B_A}$ bien qu'il y ait analogie qualitative de comportement magnétique (figure III-8).

e - *TRANSITIONS $S_2 \rightarrow S_3$ DE TYPE $S_{B_A} \rightarrow S_3$*

Malheureusement pour ces transitions les données sont assez maigres et les hypothèses avancées seront plus sujettes à caution. Toutefois les composés 604 , 804 et 404 peuvent s'insérer dans ce paragraphe.$\Delta\chi$ augmente à la transition pour les 804 et 604 (figures III-5,7)et chute sensiblement pour le 404 (figure III-3) . Or , une suggestion de la référence {[81]} propose,dans une comparaison de nombreux polymorphismes,qu'une séquence de type $N\text{-}S_A\text{-}S_{B_A}$ se complète par analogie par une phase S_E. Cependant, nos deux observations différentes font admettre qu'interviennent les deux types de phases S_E (S_{E_A} et S_{E_C} pour les RX) ou plus subtilement que les évolutions opposées de $\Delta\chi$ sont comparables à celles qui proviennent des deux formes de transitions vers l'état smectique C ; c'est-à-dire une apparition progressive ou brutale d'un angle d'inclinaison des molécules lors du changement de phase. Les données thermodynamiques fournies plus loin apportent un élément supplémentaire à cette discussion.

f - *TRANSITIONS $S_3 \rightarrow S_4$*

- A partir de $S_3 = S_{B_A}$ (de type $S_{B_A} \rightarrow S_4$).

Suite au paragraphe III-3-d, les 506 , 507 , 705, 707 semblent entrer dans cette catégorie.

L'analogie des clichés de diffraction, leurs caractéristiques font attribuer la structure S_{B_C} aux phases S_4 des 507, 705, 707. Par contre aucune conclusion n'est avancée pour le 506.

En magnétisme, les variations de $\Delta\chi$ sont très faibles mais en ce sens les évolutions se rapprochent de celles observées lors de transitions $S_A \rightarrow S_C$: augmentation ténue de $\Delta\chi$ pour les 507 et 705 (figures III-10,13),quasi continuité pour le 707 (figure III-14).

Par ces mesures, le 506 se démarque comme précédemment par une diminution de $\Delta\chi$ (figure III-9).

Sur ces exemples encore les différenciations que l'on introduit par RX et par magnétisme apparaissent cohérentes.Ce fait revêt une importance particulière car il tend à confirmer (avec l'appui du paragraphe III-3-d) que, non seulement deux types, S_{B_A} et S_{B_C},de phases smectiques B peuvent être distingués par ces mesures, mais encore que des transitions du type $S_{B_A} \rightarrow S_{B_C}$ peuvent exister dans un même composé (707,507,705) : il devient donc souhaitable que l'on s'attache à faire la différenciation par règles de miscibilités en microscopie.

- A partir de $S_3 = S_{B_C}$ (de type $S_{B_C} \rightarrow S_4$).

Une seule comparaison possible dans ce cas : le TBBA dont la phase S_4 est qualifiée soit de S_G (miscibilité) soit de S_{E_C} (RX). En tout état de cause, il est difficile d'y voir une réelle contradiction;en magnétisme la diminution de $\Delta\chi$ (figure III-15) semble traduire correctement la perte d'ordre dans la direction du champ lors d'une transition du premier ordre d'une phase biaxe à une autre phase biaxe avec conservation (voire variation) de l'inclinaison des molécules.

g - *TRANSITIONS* $S_4 \rightarrow S_5$

Tout naturellement peu d'exemples entrent dans cette rubrique :

- Dans le cas du 506, bien que la phase S_4 demeure mystérieuse, le label S_{B_C} est proposé pour la phase S_5. Une transition $S_4 \rightarrow S_{B_C}$ semble compatible avec la faible augmentation de $\Delta\chi$ (figure III-9) analogue à celles rencontrées lors de transitions vers l'état S_{B_C} faite à partir d'une structure déjà fortement organisée (exemple : transitions $S_{B_A} \rightarrow S_{B_C}$).
- Dans le cas du TBBA enfin il n'est même pas sûr que la phase S_5, très proche du cristal,soit une mésophase. Toute conjecture est donc vaine.

Après ce commentaire, une constation doit, semble-t-il, sauter aux yeux : il s'agit de la grande analogie entre les différences observées dans les comportements magnétiques et les caractérisations structurales issues des RX. D'où le bénéfice qui peut être tiré de la complémentarité entre mesures d'anisotropie magnétique et identification microscopiques par méthode de contact : en effet, ces deux techniques peuvent, avec une certaine expérience , être portées à un haut degré de routine ; tel ne semble pas être le cas des mesures de diffraction des rayons X aux petits angles car pour ne pas souffrir la contestation il est nécessaire d'obtenir des clichés de monocristaux. Toutefois pour renforcer certaines convictions il peut être utile de s'intéresser à d'autres mesures

de routine comme la détermination des enthalpies de transition.

- TABLEAU III-5 -

Type de transition	Composé	Sens d'évolution de $\Delta\chi$ à la transition	ΔS de transition cal $mole^{-1}$ K^{-1}
$S_1 \rightarrow S_2$ de type $S_A \rightarrow S_B$ *(Cf III-3-c)*	404	↗	2.3
	504	↘	3.3
	604	↗	2.0
	804	↗	2.7
	508	↗	1.7
$S_2 \rightarrow S_3$ de type $S_C \rightarrow S_{B_A}$ ou S_{B_C} *(Cf III-3-d)*	506	↗	1.7
	507	↗	1.6
	704	↘	3.1
	705	↗	1.9
	707	↗	2.2
	TBBA	↘	2.3
$S_2 \rightarrow S_3$ de type $S_{B_A} \rightarrow S_3$ *(Cf III-3-e)*	404	↘	0.4
	604	↗	0.3
	804	↗	0.2

III-4 COMPLEMENTS ENTHALPIQUES

Au moment de ces travaux, mesures de routine signifiait malheureusement utiliser un analyseur enthalpique différentiel Perkin-Elmer de type DSC1 dont la sensibilité est cent fois plus faible que celle de notre nouvel équipement d'emploi

pourtant tout aussi simple et qui,de ce fait,ouvre de nouveaux horizons (cf chapitre V). C'est pourquoi les chaleurs latentes étant faibles quelles que soient les transitions d'un état mésomorphe à un autre, cette étude pourra paraître tronquée.Elle prouve toutefois son utilité si l'on considère dans le tableau III-5 les quelques mesures significatives que nous avons pu enregistrer. Une colonne rappelle le sens de variation de l'anisotropie magnétique pour ces transitions ; la comparaison est aisée et la constatation suivante immédiate ; pour chaque type de transition, l'ordre orientationnel diminue pour les valeurs les plus élevées de l'entropie. Sur l'exemple des transitions $S_2 \rightarrow S_3$ de type $S_C \rightarrow S_{B_A}$ ou S_{B_C}, on peut noter que lorsqu'une phase S_{B_C} est fortement supposée (cf III-3-d),l'entropie de transition est toujours plus importante que si une phase S_{B_A} intervient dans la transformation.Ceci conduit tout naturellement à penser que, dans une série, une enthalpie plus forte associée à une anisotropie magnétique en diminution caractérisent l'apparition d'un angle d'inclinaison des molécules déjà important à la transition. Le fait que se trouve dans ce cas la transition $S_1 \rightarrow S_2$ du 504 confirmerait les présomptions (cf III-3-c) selon lesquelles S_2 s'identifierait à S_{B_C}.De même la phase S_3 du 404 qui pourrait bien être une S_{E_C}.Toutefois si pour les 604 et 804 $\Delta\chi$ augmente, ΔS est très faible ce qui n'exclue pas également pour ces deux composés l'existence d'une phase S_{E_C} associée à une transition très faiblement premier ordre et à une valeur minime de l'angle (donc proche d'une S_{E_A}).

Le peu d'informations que représente le tableau III-5 et le manque de précision de nos mesures enthalpiques ne méritent pas que l'on aille plus loin mais il paraissait intéressant de dégager ces analogies.

III-5 TABLEAU FINAL

Il est clair que par elles-mêmes les variations d'anisotropie magnétiques même complétées de mesures enthalpiques ne peuvent suffire pour caractériser les phases qui participent à une transition mais ces indications peuvent grandement aider lorsque déjà de bonnes hypothèses sont avancées ; car celles-ci fournies par deux techniques difficiles ou d'application délicate ne sont pas forcément concordantes. Ainsi le tableau III-6 nous servira de conclusion dans la mesure où les corrélations qu'il établit entre l'évolution de $\Delta\chi$ et les transitions d'une structure à l'autre peuvent trancher certaines ambiguités.Sans doute cette synthèse pourra-t-elle être complétée le jour où il nous sera possible de comparer nos mesures sur des transitions plus rares avec des identifications toujours incertaines lorsque l'on approche de l'état solide.

- TABLEAU III-6 -

Caractéristiques de la phase haute température / Caractéristiques de la phase basse température		Sans ordre dans les couches		Avec ordre dans les couches	
		Uniaxe	Biaxe	Uniaxe	Biaxe
Sans ordre dans les couches	Uni				
	Bi.	$\Delta\chi$ ↘↗ $S_A \rightarrow S_C$ III-3-b			
Avec ordre dans les couches	Uni	$\Delta\chi$ ↗ $S_A \rightarrow S_{B_A}$ III-3-c	$\Delta\chi$ ↗ $S_C \rightarrow S_{B_A}$ III-3-d	$\Delta\chi$ ↗ $S_{B_A} \rightarrow S_{E_A}$ III-3-e	
	Bi.	$\Delta\chi$ ↘ $S_A \rightarrow S_{B_C}$ III-3-c	$\Delta\chi$ ↘ $S_C \rightarrow S_{B_C}$ III-3-d	$\Delta\chi$ ↘↗ $S_{B_A} \rightarrow S_{B_C}$ $\Delta\chi$ ↘↗ $S_{B_A} \rightarrow S_{E_C}$ III-3-e,f	$\Delta\chi$ ↘ $S_{B_C} \rightarrow S_{E_C}$ III-3-f

Biaxe et uniaxe traduisent ici principalement le fait que les molécules sont ou ne sont pas inclinées dans les couches smectiques.

NOTA : Bien entendu, les cases les plus hachurées ne peuvent pas être remplies du fait que les transitions s'opèrent d'une phase haute température désordonnée vers une phase basse température ordonnée. Quant aux autres il ne nous a pas été donné de rencontrer d'exemples de tels types de transitions dans des corps purs. Peut-être dans des mélanges ? (cf chapitre V).

Enfin, le lecteur pourra mieux apprécier plus loin pourquoi connaître les réactions magnétiques caractéristiques de certains types de transition est utile lorsque nous devrons interpréter certains diagrammes de phases particuliers dans une étude certainement moins fastidieuse que celle-ci.

Nous nous sommes donné les moyens de différencier, si ce n'est reconnaître, les phases mésomorphes : pourquoi ? Ces acquisitions préliminaires doivent nous servir à ne pas commettre de contre sens, d'abord dans la constitution, puis dans l'interprétation de diagrammes de phases considérés comme outils de l'étude des transitions de phase. Car quelles que soient les théories, phénoménologiques ou moléculaires, quels que soient les paramètres variables considérés, une des illustrations les plus fréquentes des comportements singuliers prévus demeure le diagramme de phases. La théorie propose mais l'expérience dispose favorablement ou défavorablement, c'est selon. Demi-échec et demi-succès vont alterner dans les pages décrivant cette approche des transitions de phase par l'entremise de diagrammes binaires.

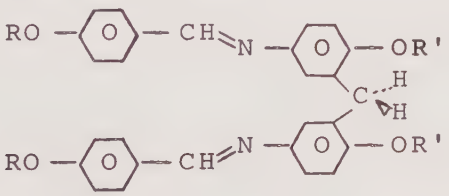
IV - LIQUID CRYSTAL PHASE TRANSITIONS IN MIXTURES OF ROD-LIKE AND PLATE-LIKE MOLECULES {83}

Que le lecteur nous excuse bien vite de cette infidélité commise envers la langue française mais il s'agit là du titre original de l'article qui nous a engagé à entreprendre les recherches décrites ci-après. Il nous a semblé inutile de chercher un en-tête mieux adapté et c'est d'ailleurs par un résumé des idées de R. ALBEN que nous allons débuter.

IV-1 LA THEORIE PROPOSE {84} :

a - *UN MODELE DE FLUIDE PUR (AVEC PARAMETRE D'ORDRE INTERNE) :*

Dans tous les modèles proposés pour la phase nématique (ou smectique A) les molécules sont considérées comme des bâtonnets rigides. En fait nombreux sont les composés nématogènes de formes assez"larges". Exemple :



L'originalité de ce modèle est de tenir compte de ce facteur géométrique, ce qui conduit dans certains cas à supposer différents empilements de molécules et par suite différentes phases nématiques. Ainsi des transitions nématique-nématique seraient possibles. La description théorique de l'agencement des molécules utilise le découpage de l'espace en un réseau discret de cellules cubiques {85}. La forme d'un individu est représentée (cf figure IV-1) approximativement par un groupe de cellules "occupées" une fois et une seule : n'interviennent alors que des interactions répulsives de type "coeur rigide". Les approximations qui permettent le calcul statistique

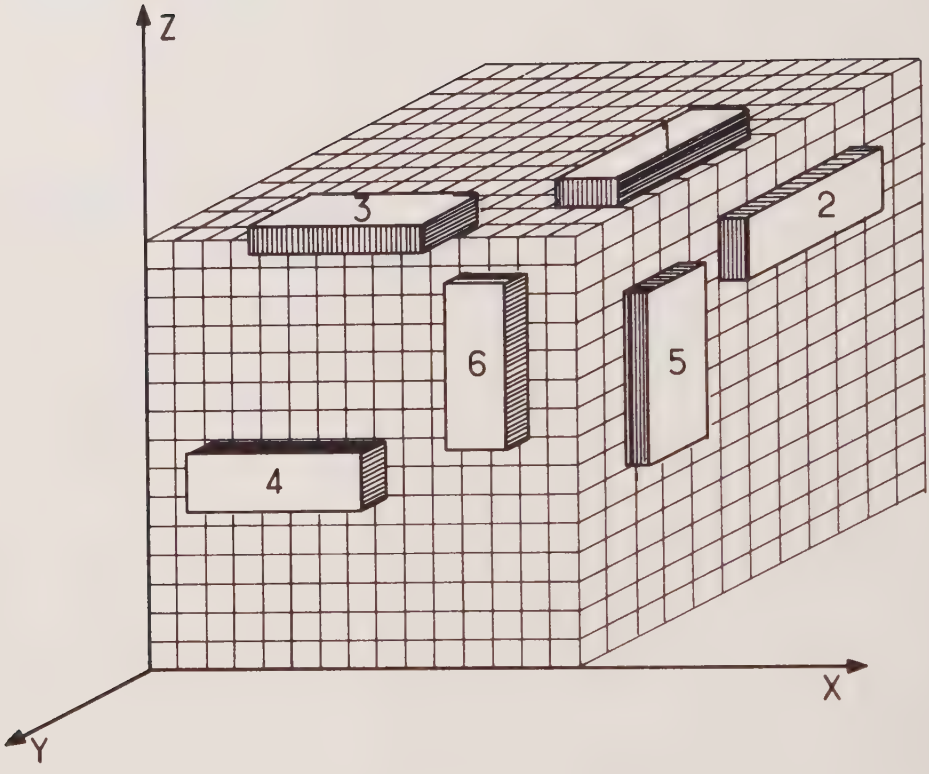


FIGURE IV-1

des comportements thermodynamiques sont du type "champ moyen".

Le système est donc constitué de M cellules, N molécules rigides en formes de dalles rectangulaires (longueur L, largeur l, épaisseur égale à l'arête d'une cellule). Six orientations différentes des molécules sont considérées chacune correspondant à deux directions d'un repère orthonorme (figure IV-1). Selon les probabilités de présence α_i dans l'une des six positions, qualitativement, ce modèle peut schématiser les phases suivantes.

- $\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3 = \alpha_4 = \alpha_5 = \alpha_6$ $(= \frac{1}{6})$: *phase isotrope.*
- $\alpha_5 = \alpha_6 > \alpha_2 = \alpha_4 > \alpha_1 = \alpha_3$: *phase nématique classique uniaxe selon Oz.*
- $\alpha_1 = \alpha_3 > \alpha_2 = \alpha_4 > \alpha_5 = \alpha_6$: *phase planaire uniaxe dans un plan parallèle à xOy.*
- $\alpha_1 < \alpha_3 < \alpha_2 < \alpha_4 < \alpha_5 < \alpha_6$: *phase nématique biaxe selon les deux axes principaux de l'orientation 6, Oz et Ox.*
- $\alpha_1 > \alpha_3 > \alpha_2 > \alpha_4 > \alpha_5 > \alpha_6$: *phase planaire biaxe définie par rapport à Oz et Oy, l'orientation 1 l'emportant sur l'orientation 3.*

REMARQUE :

Toutes les permutations sont envisageables.

L'analyse du comportement thermodynamique nécessite la définition de deux paramètres d'ordre, l'un uniaxe :

$$\eta_{uniaxe} = \frac{3}{2} (\alpha_6 + \alpha_5 - \frac{1}{3})$$

qui correspond au paramètre d'ordre nématique classique;

l'autre biaxe :

$$\eta_{biaxe} = (\alpha_6 + \alpha_1 - \alpha_3 - \alpha_5).$$

Sur ces bases, deux comportements intéressants peuvent être décrits selon la forme des molécules en fonction de la pression appliquée au système.

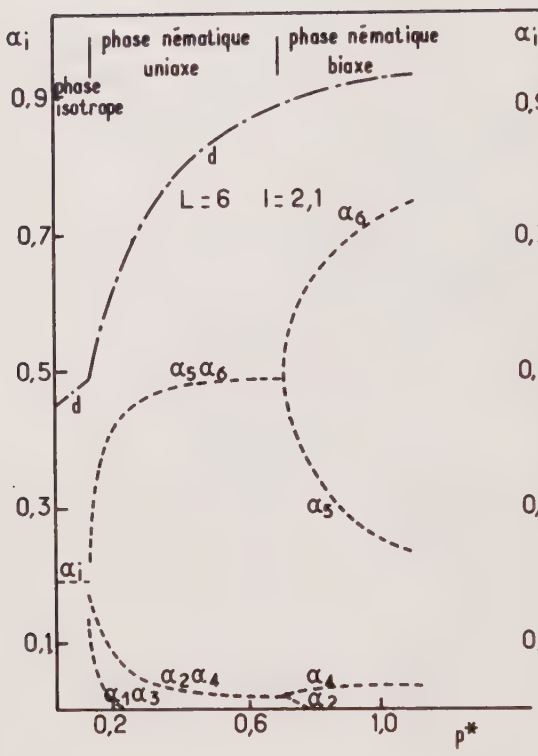


FIGURE IV-2

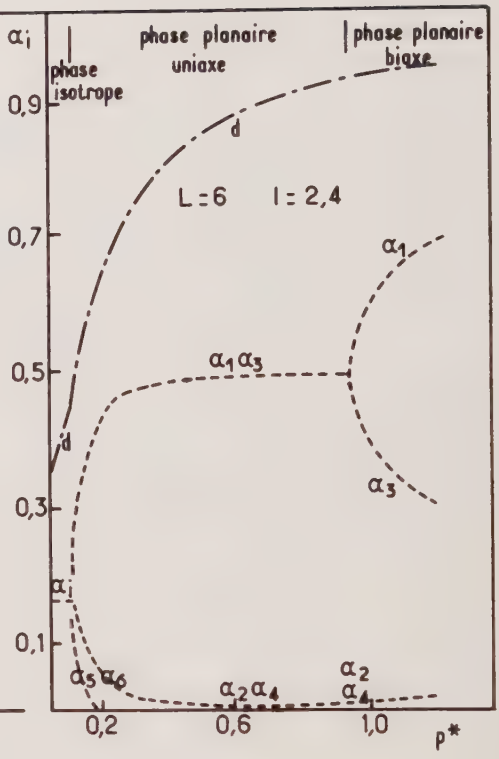


FIGURE IV-3

FIGURES IV-2 et IV-3 : p^* = pression réduite.

a) Si L >> l (figure IV-2) :

- A pression p^* élevée, une orientation parmi les six possibles sera privilégiée (par exemple 6), un entassement compact étant favorisé si les molécules possèdent une même orientation. La forme allongée des molécules aidant, l'orientation 5 sera la plus probable, après 6 ; $\alpha_6 > \alpha_5 >$ etc... : l'ordre est nématique biaxe.

- Lorsque la pression diminue, la contrainte de compacité étant moins sévère, η_{biaxe} diminue et s'annule ($\alpha_6 = \alpha_5$). Il y a transition vers un état où $\alpha_6 = \alpha_5 >$ etc... soit une phase nématique uniaxe de paramètre d'ordre η_{uniaxe}.

- Si la pression décroît encore, η_{uniaxe} chute et peut s'annuler : il y a transition vers l'état isotrope.

- Quant aux caractéristiques des changements de phases successifs : dans le premier cas on peut remarquer qu'une rotation de $\Pi/2$ autour de Oz redonne une phase nématique biaxe mais dont le paramètre d'ordre a changé de signe ($\alpha_5 > \alpha_6$). Ceci impose une énergie libre fonction paire du paramètre η_{biaxe}, ce qui suppose que la transition nématique biaxe-nématique uniaxe peut être du deuxième ordre. Aucun critère de symétrie de ce type ne s'applique au développement de F en fonction de η_{uniaxe} et donc on s'attend généralement à une transition nématique uniaxe-liquide isotrope du premier ordre.

b) Si L $\lesssim$ l (figure IV-3) :

- A pression élevée ces molécules très plates ont tendance à s'empiler de telle sorte que, après l'orientation α_1 par exemple, l'orientation α_3 soit la plus probable. Ceci ($\alpha_1 > \alpha_3 >$ etc...) correspond à un état planaire biaxe.

- De même que précédemment si la pression est réduite, il se produit une transition (qui peut être de second ordre) vers un planaire uniaxe pour lequel η_{uniaxe} est négatif ($\alpha_6 + \alpha_5 < 1/3$).

- Enfin à pression plus faible encore l'état isotrope est atteint par une transition du premier ordre.

REMARQUE IMPORTANTE :

Si les molécules ne sont pas suffisamment asymétriques, le modèle ne prévoit en aucun cas de tels comportements même si la pression est indéfiniment augmentée.

- La synthèse des résultats précédents se réalise au travers du diagramme de la figure IV-4 où , pour une densité (donc une pression) et une longueur L donnée , l'espace est

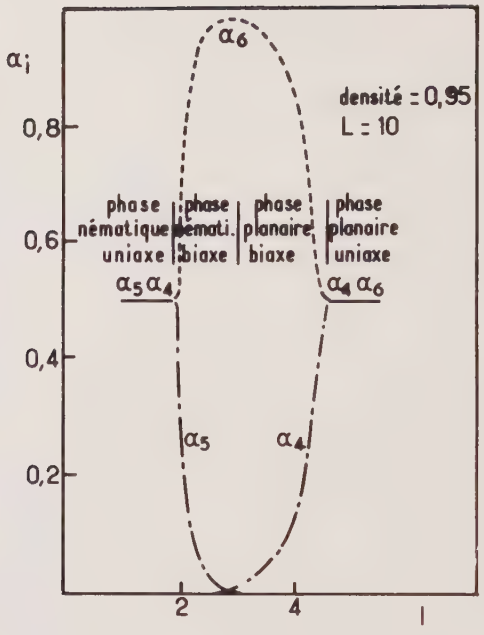


FIGURE IV-4

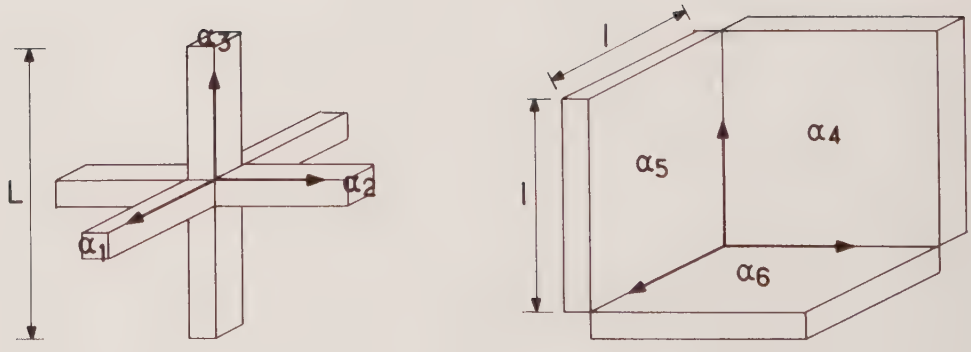


FIGURE IV-5

divisé en divers domaines d'existence de phases en fonction de la largeur l de l'individu choisi.

- Un modèle nous est donc fourni pour un fluide "ordonné" de molécules plus ou moins rectangulaires et il prévoit l'existence de plusieurs phases en fonction de paramètres physiques tels que la pression. Toutefois, au moment de nos travaux, un tel système était inconnu (ce qui peut ne plus être le cas : cf. conclusion en fin de partie IV). En conséquence, l'extension de ces considérations théoriques à des mélanges où l'asymétrie est un facteur intermoléculaire et non plus intramoléculaire, avait tout pour nous séduire. En particulier, du fait que le diagramme de phases à valeurs discrètes de la figure IV-4 trouve une résonance que nous allons expliciter immédiatement dans les différentes transitions prévues dans des mélanges de molécules "bâtonnets" et de molécules "plateaux".

b - *UN MODELE DE MELANGES DE FLUIDES :*

Soient donc des bâtonnets de longueur L et des plateaux carrés, l x l (figure IV-5).Trois orientations sont possibles pour chaque entité. Ce qui revient à manipuler dans ce cas également six densités de probabilité α_i, i=1,6 qui respectent les relations :

$$\left.\begin{aligned} \alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3 &= 1 - x \\ \alpha_4 + \alpha_5 + \alpha_6 &= x \end{aligned}\right\}$$

x *fraction molaire des molécules plates dans le mélange binaire.*

Ces définitions permettent alors de calculer les propriétés thermodynamiques du mélange connaissant L et l . Les diagrammes binaires T^* (température réduite) = f(x) sont particulièrement instructifs. A titre d'exemple,trois diagrammes sont présentés (figure IV-6). Pour une longueur L donnée des bâtonnets (5 u.a. par exemple), l'arête l des plateaux varie.

- Figure IV-6a : l = 1, les molécules additionnées au composé nématogène sont en fait des sphères.Ces impuretés,insensibles à l'ordre de la phase nématique,ont tendance à préférer la phase isotrope coexistant à la transition. En conséquence la température de transition nématique isotrope chute suivant en celà la loi de VANT'HOFF. Ce comportement "normal" est connu de longue date {[86]}.

- Figure IV-6b : l = 3.0 , les impuretés sont des plateaux déjà larges qui , dans la phase ordonnée , peuvent prendre indifféremment une des deux orientations, parallèles

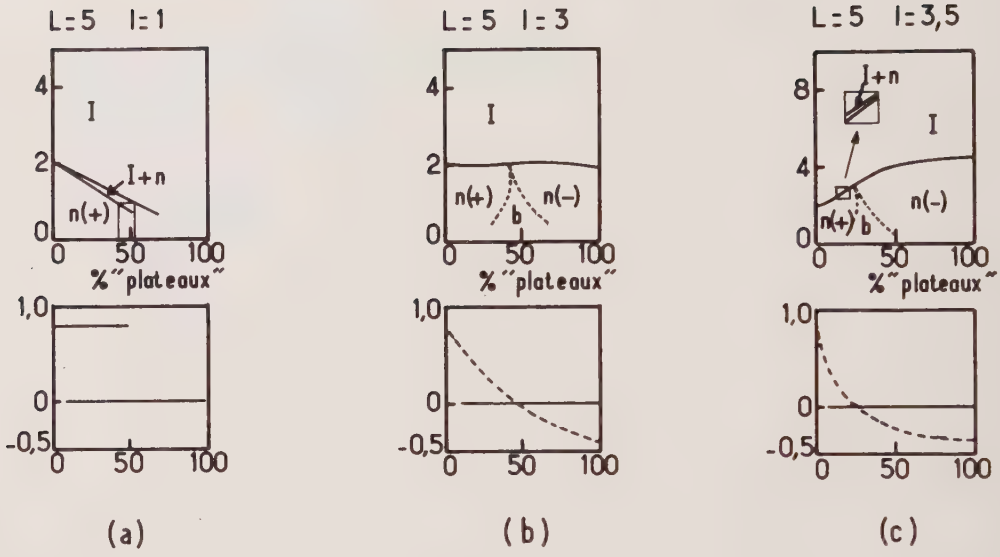


FIGURE IV-6

Les figures IV-2, IV-3, IV-4 et IV-6 proviennent des calculs numériques effectués par R. ALBEN à partir de son modèle statistique {[83]} {[84]}.

à l'axe d'alignement des bâtonnets, de façon que les volumes exclusifs soient relativement faibles. Si la concentration en impuretés augmente les plateaux tendront à préférer un seul plan commun lui-même parallèle à la direction des bâtonnets ($\gamma_1 > \gamma_2 = \gamma_3$ et $\gamma_6 > \gamma_5 > \gamma_4$ par exemple) : la symétrie d'un tel système définit un cristal liquide biaxe. La concentration des plateaux croissant encore, la phase retrouve un caractère uniaxe : les plateaux choisissent un plan commun (γ_6) alors que les bâtonnets disposent de deux directions équivalentes ($\gamma_1 = \gamma_2$).

- Figure IV-6c : l = 3.5 , la taille des plateaux augmente ; ceux-ci s'accomodent mieux de la phase ordonnée même pour de faibles concentrations. Conséquence : les impuretés font croître la température de transition. Le diagramme de phase se décrit de façon identique à celui de la figure IV-6b.

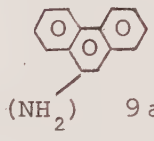
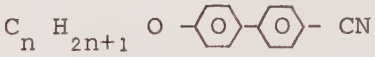
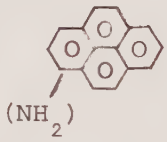
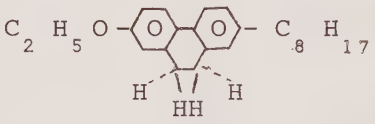
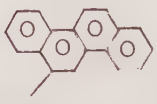
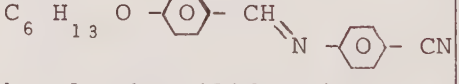
- Un deuxième intérêt de ce calcul numérique est qu'il permet d'atteindre l'évolution de la discontinuité du paramètre d'ordre nématique à la transition. Pour les trois cas précédents, ce comportement est représenté au-dessous de chaque diagramme de phase et il est tout particulièrement intéressant de constater (figures IV-6b et c) que la discontinuité s'annule au point d'existence de la phase biaxiale située sur la ligne des transitions nématique-isotrope : cette intersection définit un point critique particulier+

c - *DES CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES*

Ces résultats, pour séduisants qu'ils soient, doivent cependant être abordés avec prudence car les approximations sont nombreuses dans un tel modèle. Il paraît cependant raisonnable de penser que des molécules de formes différentes ("plates" et "longues") ne s'opposeront pas forcément lorsqu'il s'agira de constituer un fluide ordonné. Un révélateur de cette tendance nous est proposé dans ce modèle : une augmentation de la température de transition nématique-isotrope. En outre, ce fait couplé à une décroissance rapide de la discontinuité du paramètre d'ordre nématique à la même transition devrait indiquer la possibilité d'obtenir par mélange un nématique biaxe. Jusqu'à ce jour toutefois, aucun exemple n'était connu d'impuretés non mésomorphes qui accroissent les températures de transition vers la phase nématique. C'est pourquoi nous avons mené l'étude expérimentale qui suit.

+ *Il s'agit d'un point polycritique, terme que nous préciserons plus loin.*

- TABLEAU IV-2 -

"BATONNETS" MESOMORPHES	"PLATEAUX" NON MESOMORPHES
 4'n alkyl 4 cyanobiphenyl ou nCB N = 5 à 8	 Phénantrène et 9 amino phénantrène
 4'n alkoxy 4 cyanobiphenyl ou nOCB n = 5 à 8	 Pyrène et 1 amino pyrène
 2 ethoxy 7 octyl 9,10 dihydro-phénantrène+	 Chrysène et 6 amino chrysène
 4'hexyloxybenzilidene 4 amino benzonitrile ou HBAB	

+ *Nous adressons nos remerciements à Mr le Professeur J.JACQUES du Collège de France , cet échantillon étant un produit de son laboratoire.*

- TABLEAU IV-3 -

Solvant mésomorphe	Températures de transition des composés purs	Solutés non mésomorphes en mélanges à moins de 4 mole %					
		Phénan-trène	Amino Phénan-trène	Pyrène	Amino Pyrène	Chrysène	Amino Chrysène
5CB	34.6	↘	↗	→	↗	↗	↗
6CB	28.2				↗		
7CB	41.9				↗		
8CB	40.0_{IN}	↘	↗	↘	↗	↗	↗
	$33.3_{N_{SA}}$	↘	↗	↘	↗	↘	↗
5OCB	67.4	↘	↘	↘	↗	↗	↗
6OCB	76.1				↗		
7OCB	74.0				↗		
8OCB	79.7_{IN}	↘	↘	↘	↗	↗	↗
	$66.4_{N_{SA}}$	↘	↘	↘	↗	↘	↘
HBAB	101.0	↘		↘	↘	↘	↘
Dihydro Phénantrène	42.2	↘	↘	↘	↘	↗	↘

Les cases blanches correspondent à des mélanges non étudiés. Dans le cas des séries de cyanobiphenyls, il paraît raisonnable de supposer un comportement similaire à celui des homologues de degrés 5 et 8.

- TABLEAU IV-4 -

			T_{NI} °C	T_{NA} °C
Solvant pur	8 C B		40.5	33.3
Mélange à	1.97 mole %	Phénantrène	39.2	31.5
"	2.12	Amino Phénantrène	40.4	33.5
"	2.01	Pyrène	39.7	31.8
"	2.10	Amino Pyrène	42.4	36.3
"	2.03	Chrysène	41	32.2
"	2.04	Amino Chrysène	41.5	33.9

IV-2 L'EXPERIENCE DISPOSE :

Lecture faite de cette prometteuse théorie, il ne restait plus qu'à mélanger des molécules "longues" mésomorphogènes à des molécules "plates" non mésomorphogènes . Le choix était large mais, pour l'élément cristal liquide, heureusement limité par l'étendue de notre "mésomorphotèque" de l'époque. Quant aux seconds termes des mélanges binaires, la simple rigueur géométrique a décidé en faveur de composés aromatiques polycondensés et éventuellement substitués. Bien des tentatives infructueuses nous engagent à décrire d'emblée les résultats acquis grâce aux quelques substances du tableau IV - 2 ,

lesquels sont à créditer d'un certain intérêt.

a - *EFFETS SUR LES TEMPERATURES*

Le tableau IV-3 est une synopsis des figures IV-7 à IV-12 sur lesquelles on peut suivre les comportements des températures de transitions isotrope-nématique (et accessoirement nématique-smectique A) des différents mélanges réalisés à partir des individus du tableau IV-2. Les températures sont relevées selon une rigoureuse systématique à l'aide d'une platine chauffante permettant des variations de température minimales de 0.1°C (Mettler FP5).

Le commentaire est aisé :

- Dans de nombreux cas, l'addition de " l'impureté " fait décroître la température de la transition I → N. Mais il est surprenant (et cependant espéré cf. IV-1) que le processus inverse soit observé. Cette constatation s'applique également aux transitions nématique - smectique A, quand elles existent.

- Il nous est interdit de tracer des diagrammes de phases du type (x, T) complets car la solubilité des composés aromatiques dans ces substances mésomorphes est faible. Nous sommes limités à un domaine de concentrations restreint (x< 0.04 le plus souvent ; au-delà une démixtion se produit) et , la plupart du temps à l'étude de la seule courbe d'équilibre isotrope nématique. Exceptionnellement toutefois une meilleure solubilité permet de tracer plus avant le diagramme . Ainsi avec les termes supérieurs des familles de cyanobiphényls (8CB et 8OCB) qui solubilisent assez bien l'amino phénantrène ou l'amino chrysène : un maximum apparaît alors dans les courbes $T_{NI} = f(x)$ (figures IV-13). Plus spectaculaire encore est le cas du composé ici représenté :

dont le diagramme de phases binaire avec l'amino pyrène peut être défini pour des concentrations allant jusqu'à 30 moles % (figure IV-14).
(N.B. : On peut y observer que l'addition de " l'impureté " favorise l'apparition d'une forme énantiotrope de la phase smectique A).

Le premier effet recherché existe donc: accroître des températures de transitions isotrope nématique en dissolvant des "impuretés" de forme aplatie est possible.

b - *EFFETS SUR LE PARAMETRE D'ORDRE*

L'évaluation de l'ordre orientationnel à la transition

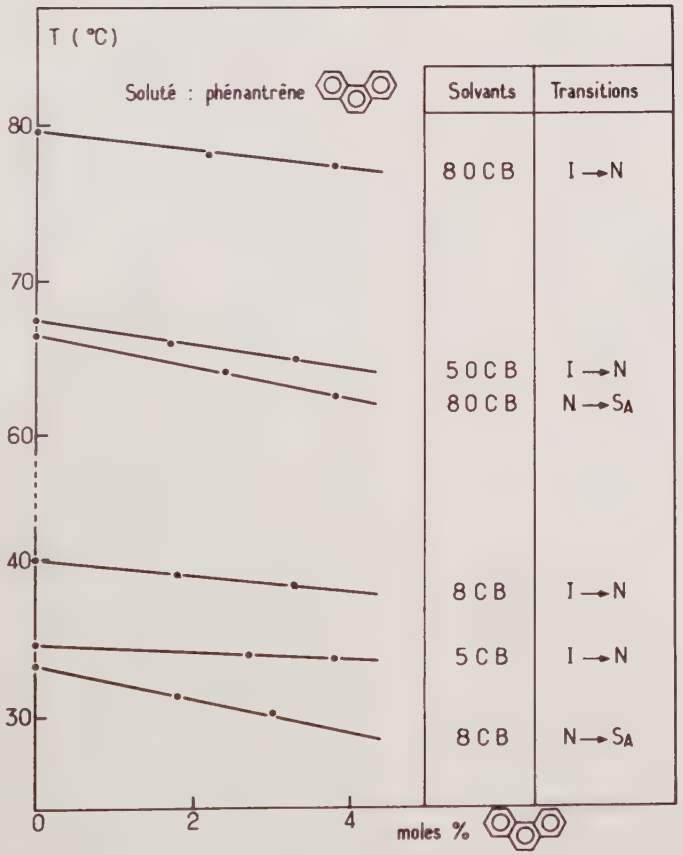


FIGURE IV-7

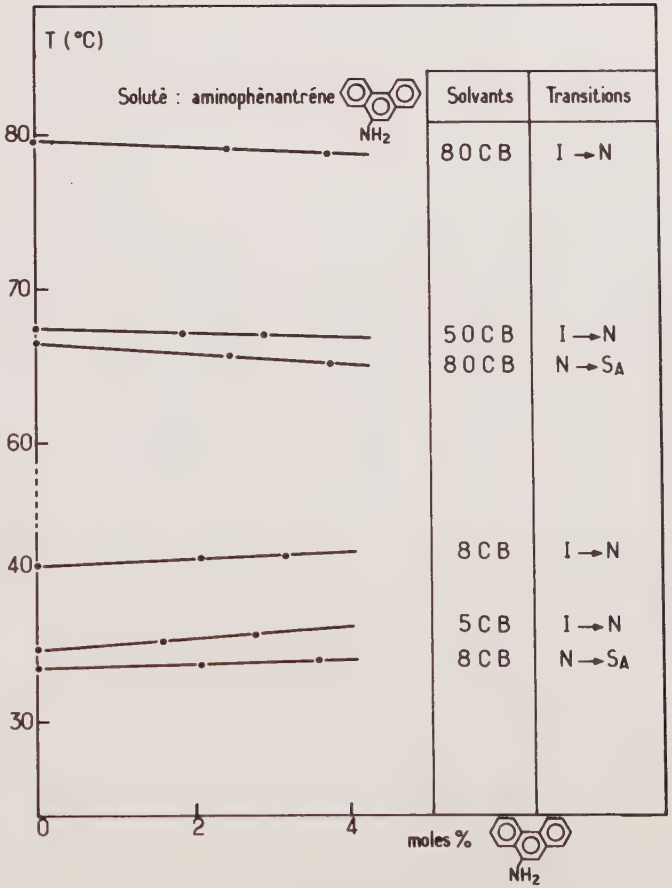


FIGURE IV-8

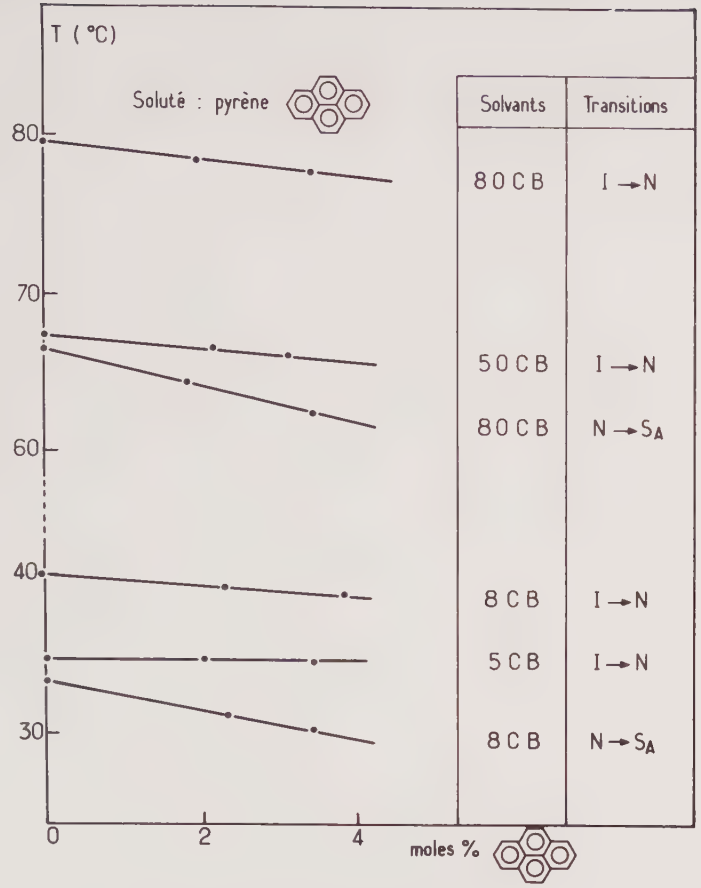


FIGURE IV-9

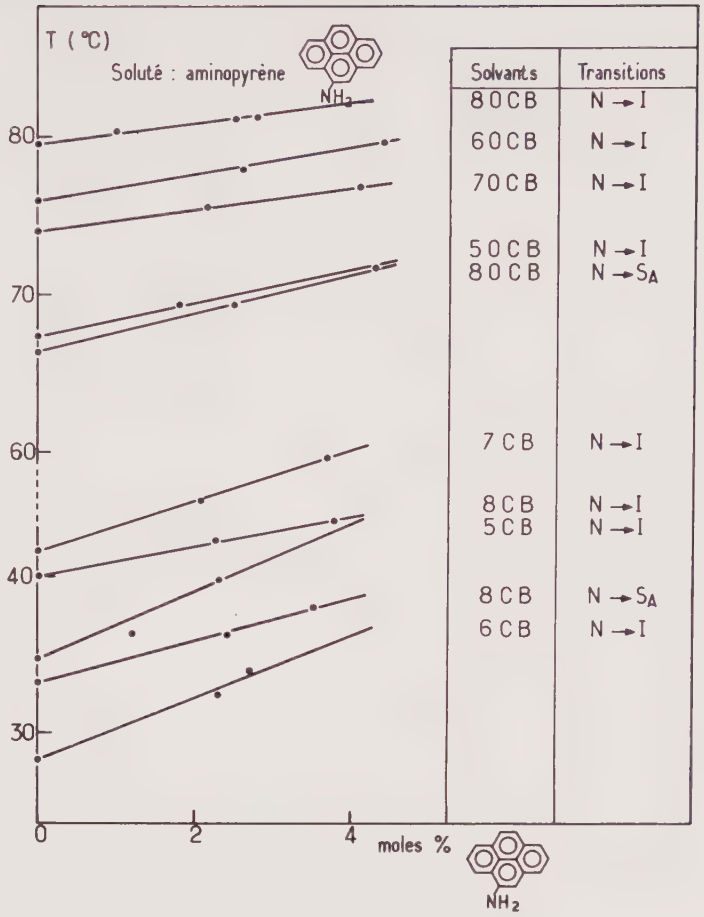


FIGURE IV-10

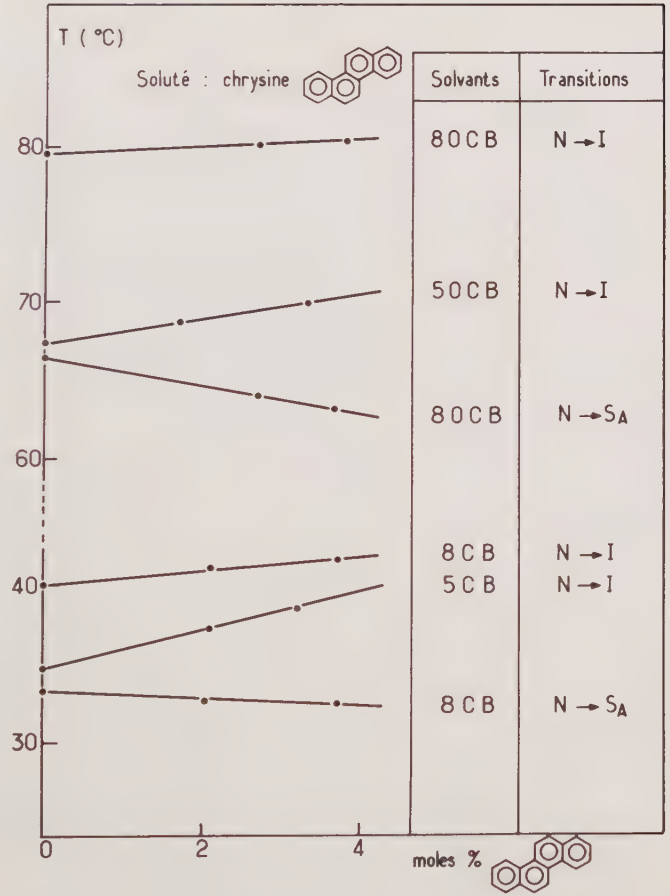


FIGURE IV-11

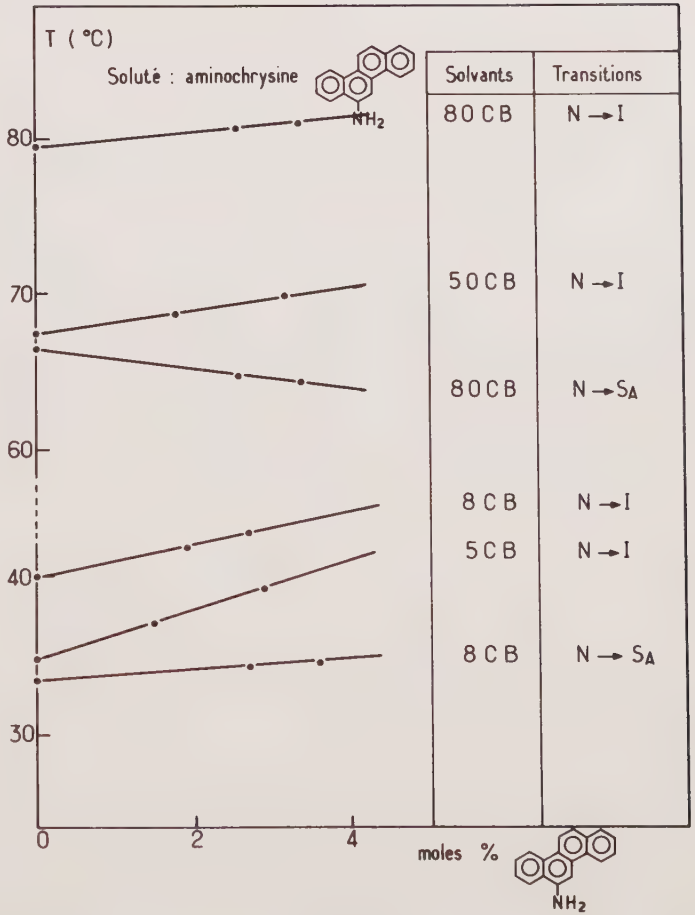


FIGURE IV-12

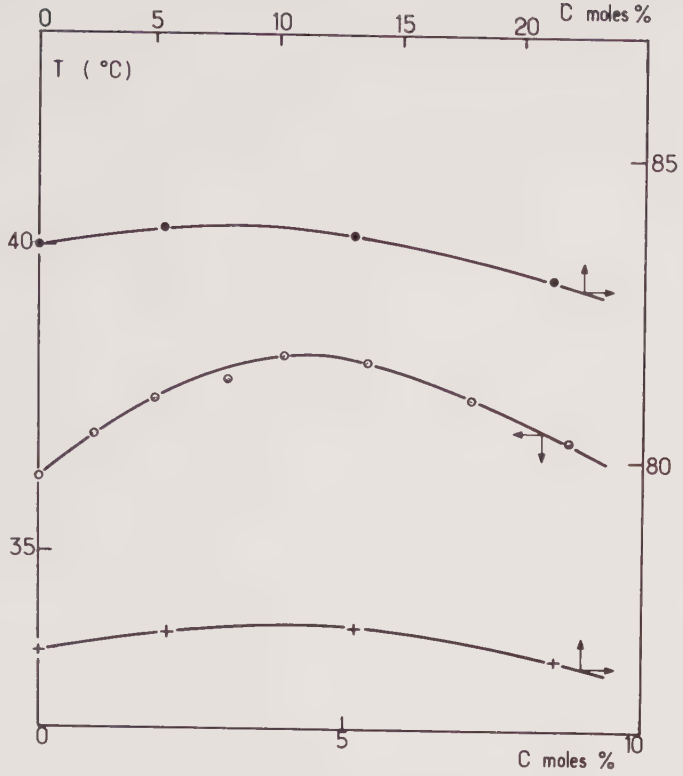


FIGURE IV-13 : ● : 8CB + aminophénantrène, transitions N-I
+ : 8CB + aminophénantrène, transitions N-S_A
○ : 8OCB + aminochrysène , transitions N-I.

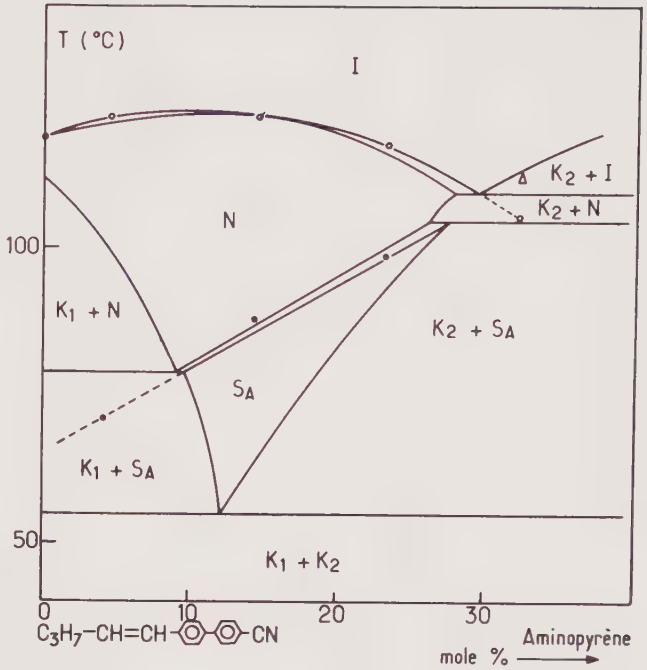


FIGURE IV-14

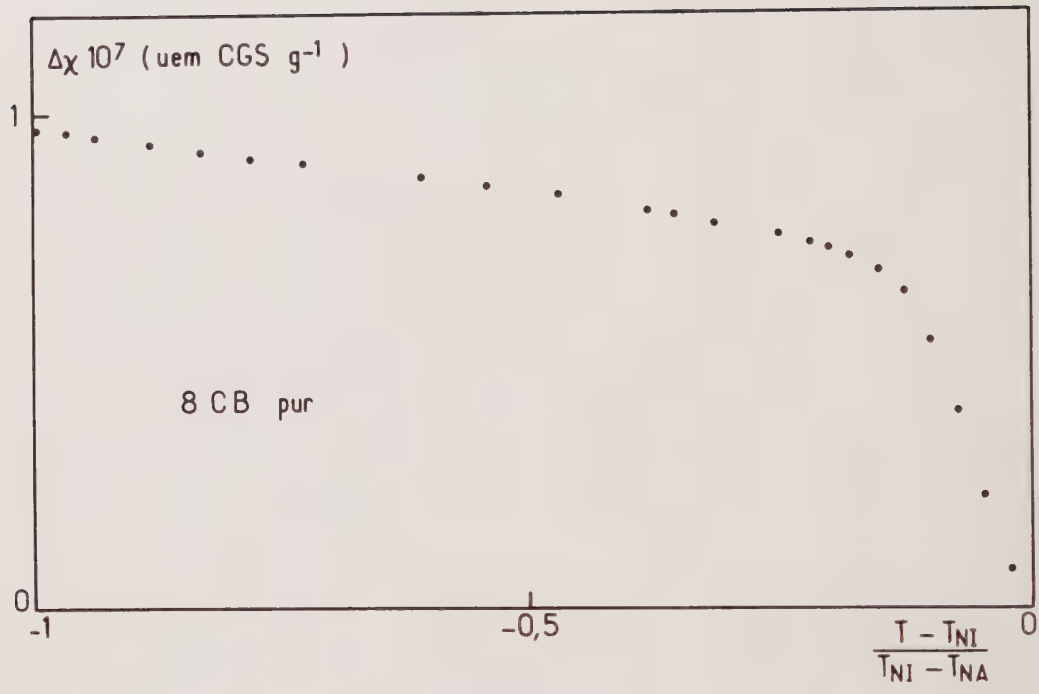


FIGURE IV-15

FIGURE IV-15 à IV-21 : Evolution autour de la transition nématique-isotrope de l'anisotropie magnétique du 8CB pur et en mélange avec les diverses molécules polyaromatiques.

isotrope-nématique va, bien entendu, être réalisée à partir des variations de l'anisotropie magnétique des mélanges. Pour cette étude le 8CB nous a paru le mieux adapté : la zone de températures à couvrir est pratique (entre 30 et 40°C), ce composé possède en outre une phase S_A, enfin la dissolution des aromatiques polycondensés est relativement bonne.

Les courbes d'évolutions de $\Delta\chi$ dans le domaine nématique sont tracées en fonction d'une température réduite qui permet de tenir compte des différences observées dans les températures des transitions (tableau IV-4).

- Figure IV-15 : 8CB pur.
- Figure IV-16 à IV-21 : 8CB en mélange avec chacune des molécules "plates".

- Après comparaison, il est évident que les différences sont minimes, voire inappréciables ; peut-être existe-t-il un semblant d'augmentation de l'anisotropie à la transition lorsque sa température est accrue par l'impureté, ce qui va à l'encontre du but poursuivi (cf. IV-1).

Une autre manière d'atteindre l'ordre à la transition peut être la mesure de la chaleur latente (si l'on considère qu'entropie de transition et paramètre d'ordre sont couplés : $\Delta S \sim \Psi^2$ lors du passage isotrope → nématique {87} {88}). Mais l'analyse enthalpique ne signale pas de variations importantes et en général, on observe un renforcement du caractere premier ordre de la transition isotrope-nématique qui se traduit par une lente augmentation de l'entropie. Le meilleur exemple est présenté sur la figure IV-22 (cf. également figure IV-14).

c - *ANALYSE*

. *Du phénomène :*

Les nombreuses études expérimentales traitant de l'influence d'impuretés sur la transition isotrope-nématique, nous conduisent, par opposition avec certaines de nos observations, à définir un comportement "normal" : en général, des solutés non mésomorphes font chuter la température du changement de phases. Tel est le cas que ce soit avec des molécules quasi sphériques {89}, des impuretés en forme de bâtonnets {90} {91} ou de géométries variées {92}. Les modèles réseau, du type de celui considéré en IV-1, s'accomodent fort bien de ces résultats {89} {93}. Ce comportement "normal" {94} n'est contesté que pour deux solutés particuliers : un polymère {90} et le p-quaterphenyl {95} (⬡-⬡-⬡-⬡). Récemment toutefois des systèmes binaires composés d'un cyanobiphenyl et d'une autre molécule nématogène et qui se conduisent de manière "anormale",

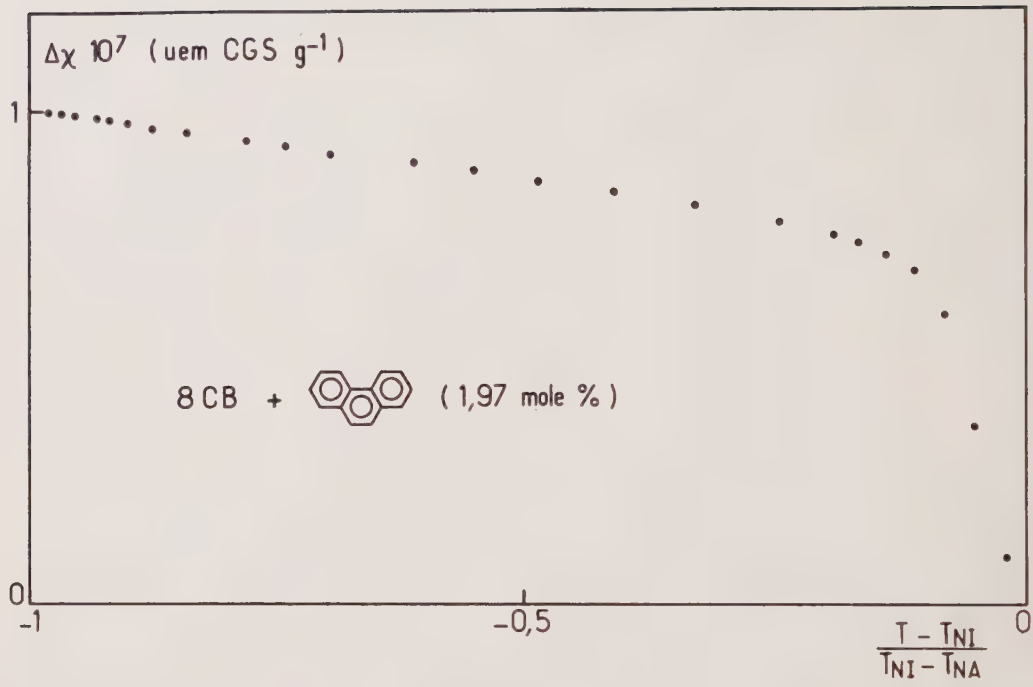


FIGURE IV-16

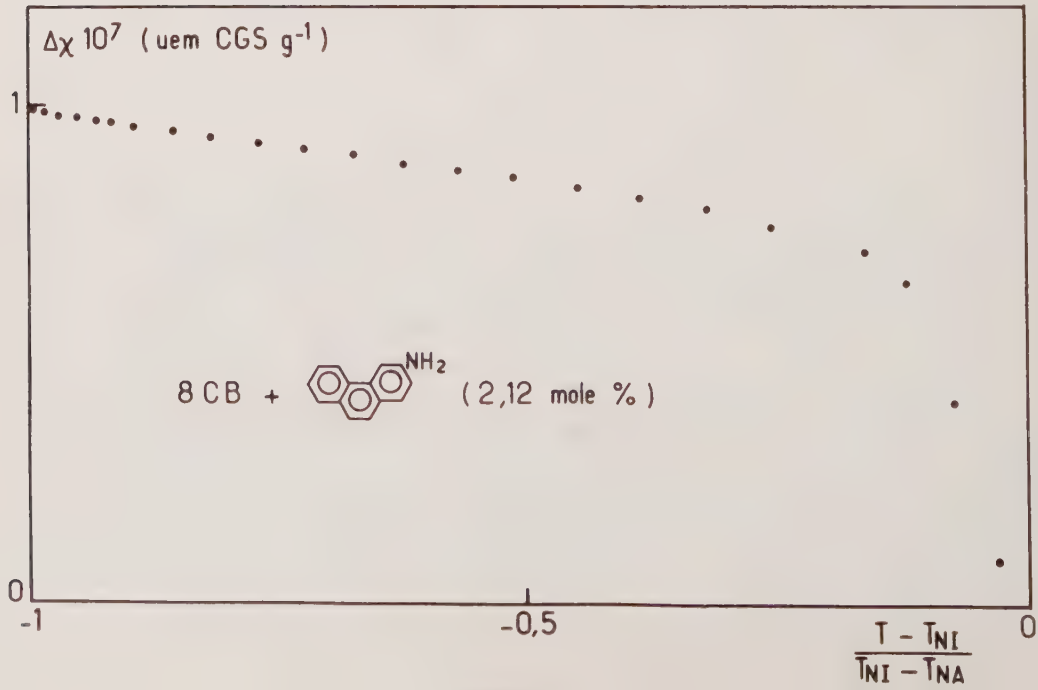


FIGURE IV-17

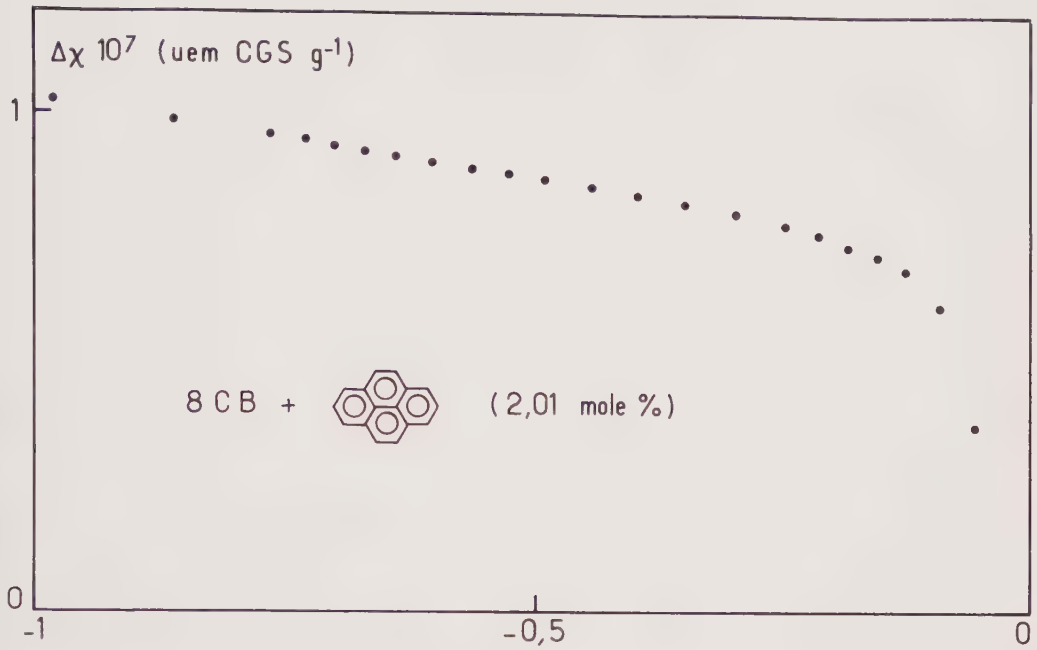


FIGURE IV-18

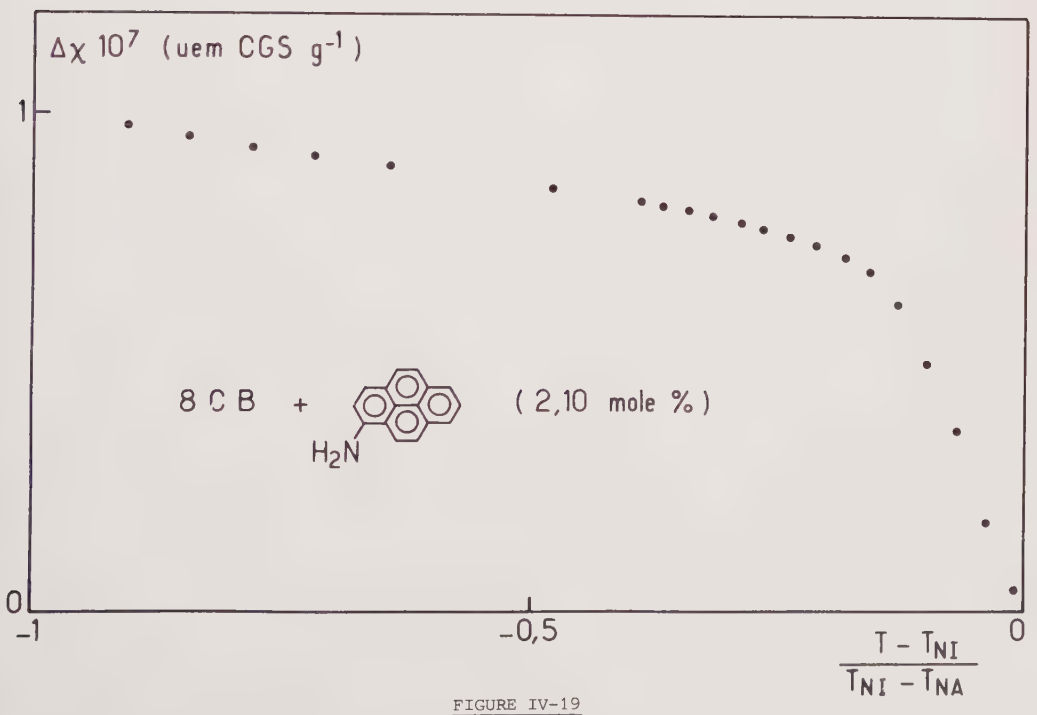


FIGURE IV-19

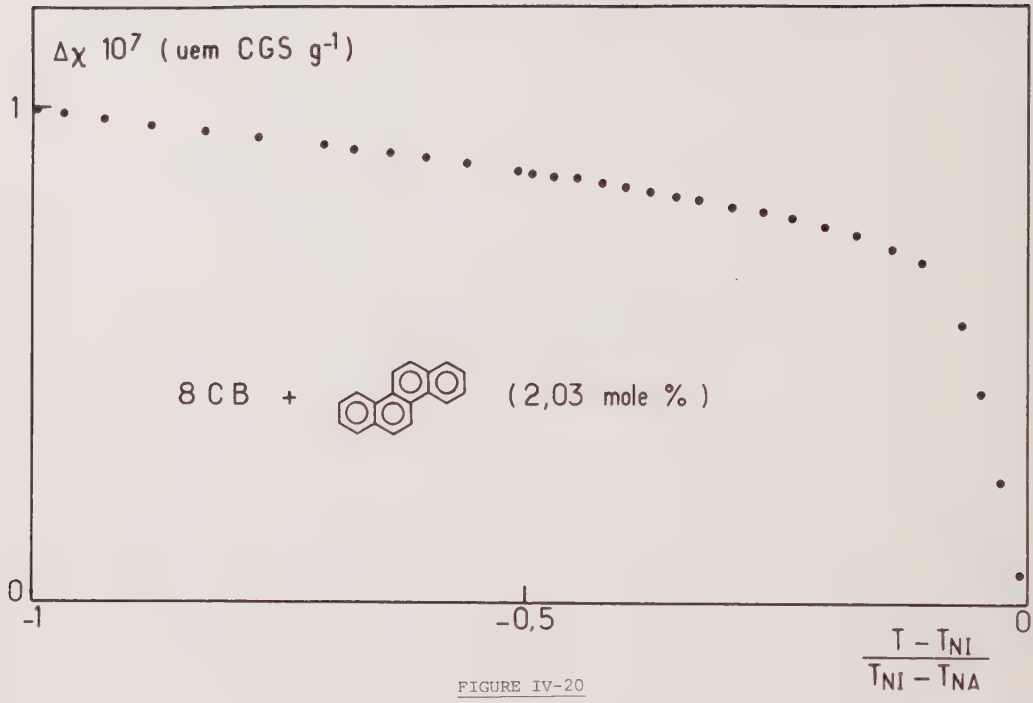


FIGURE IV-20

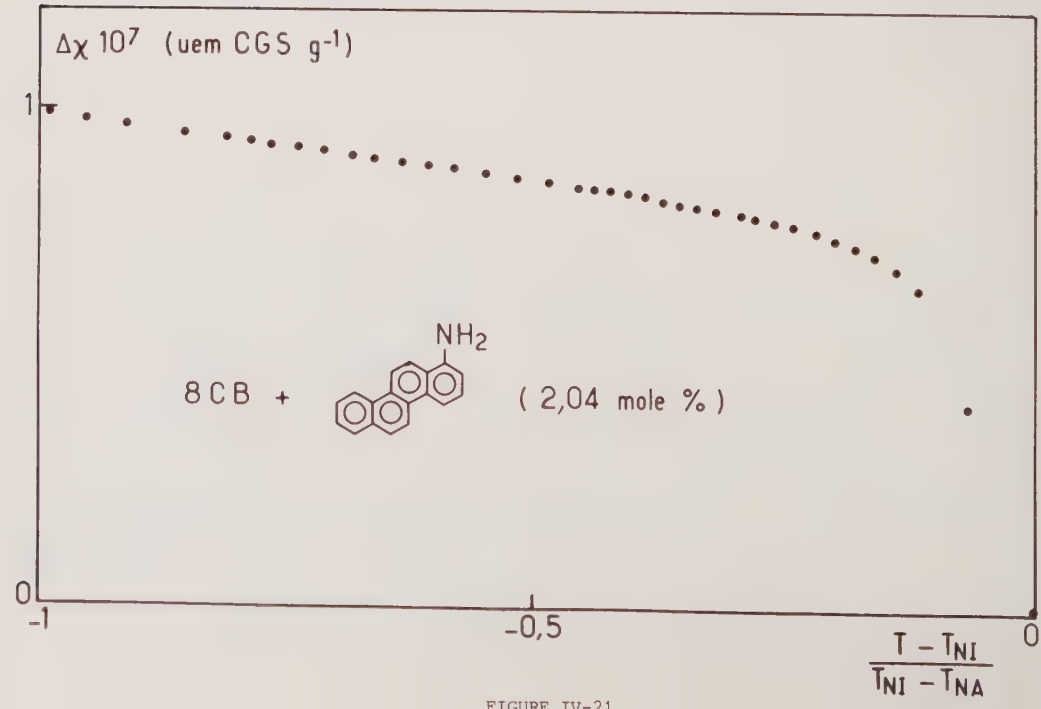


FIGURE IV-21

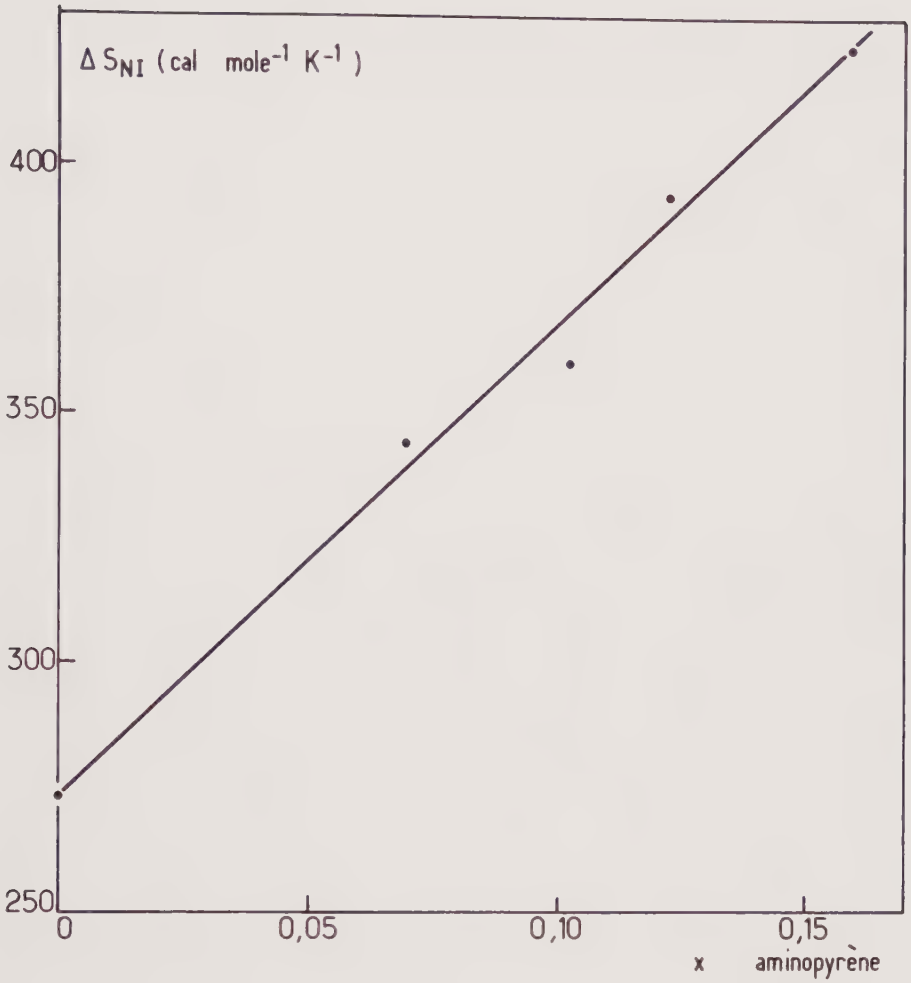


FIGURE IV-22 : Entropie des transitions nématique-isotrope des mélanges du diagramme binaire isobare de la figure IV-14.

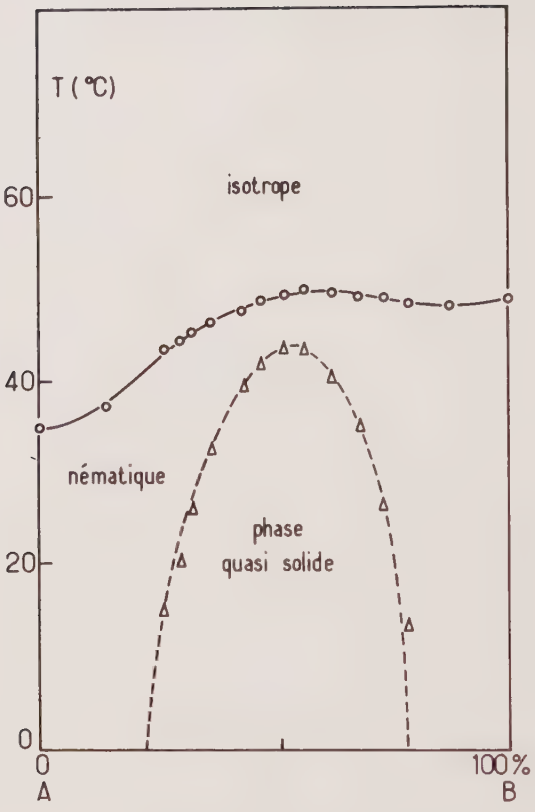


FIGURE IV-23 : Diagramme binaire isobare.

A = 5CB B = $C_6H_{13}O$-⟨O⟩-O-C(=O)-⟨O⟩-C_4H_9

d'après la référence {97}.

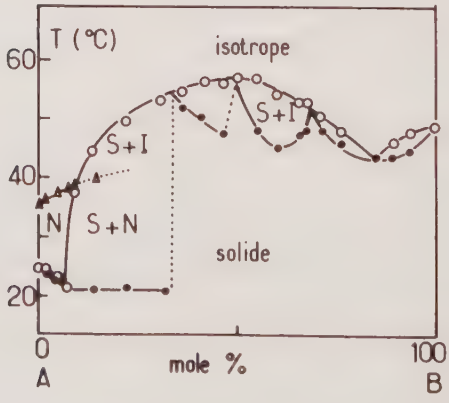


FIGURE IV-24 : Diagramme binaire isobare.

A = 5CB B = NH_2-⟨O⟩-⟨O⟩

d'après la référence {99}.

ont été proposés [96] [97] : la courbe d'équilibre isotrope $\rightleftarrows$ nématique passe par un maximum (figure IV-23).Dans ce contexte nos propres résultats sont résolument "anormaux" puisque dans plusieurs de nos diagrammes la courbe d'équilibre isotrope-nématique possède une pente positive et que cette croissance, faible mais bien réelle,est obtenue avec des impuretés non mésomorphogènes et dont la forme, contrairement au p-quaterphenyl, s'éloigne sensiblement de celle d'un bâtonnet.Mentionnons enfin que nos observations personnelles [98] ont été rapidement confirmées par quelques travaux très similaires[99] dans lesquels sont testés des mélanges de 4-aminobiphenyl(NH_2-⬡-⬡) et de 5CB (figure IV-24).

. *Des causes éventuelles :*

Plusieurs explications peuvent être proposées.

En premier lieu , l'hypothèse suivante pourrait être adoptée : "les impuretés" sont des composés mésomorphes "virtuels" [100] [101]. Mais, en pratique, déterminer d'éventuelles températures de transitions virtuelles est quasi impossible à cause des écarts à l'idéalité observés(maxima).

La deuxième cause possible pourrait être la formation, à des températures plus basses et dans l'intervalle de concentrations correspondant au maximum de la courbe d'équilibre isotrope nématique, d'une "phase quasi solide"[97,102] probablement de type smectique (figure IV-23). Il pourrait en fait s'agir de phases S_A [103] [104], les interactions responsables de cette structure lamellaire perturbant alors fortement les caractéristiques des transitions isotrope - nématique [105]. Or, une telle expansion d'une phase smectique A ne s'observe dans aucun diagramme présenté.S'il y a accroissement de la température nématique-smectique A, celui-ci est limité et quasi identique à l'augmentation de la température isotrope-nématique. Cette explication nous semble donc exclue.

Enfin, la création d'un complexe entre le solvant,de la famille des cyanobiphenyls le plus souvent,considéré comme accepteur et le soluté, donneur par conséquent [96][99].Cette éventualité a été envisagée et des spectres dans les domaines du visible et de l'ultra-violet ont été enregistrés dans les conditions suivantes :

- Chrysène pur dans l'heptane (parcours optique 10 mm).
- Solution concentrée d'heptane et d'un mélange de chrysène et 5CB (parcours optique 2 mm).
- Enfin, mélange de chrysène et 5CB (sous forme de film entre deux faces de quartz).

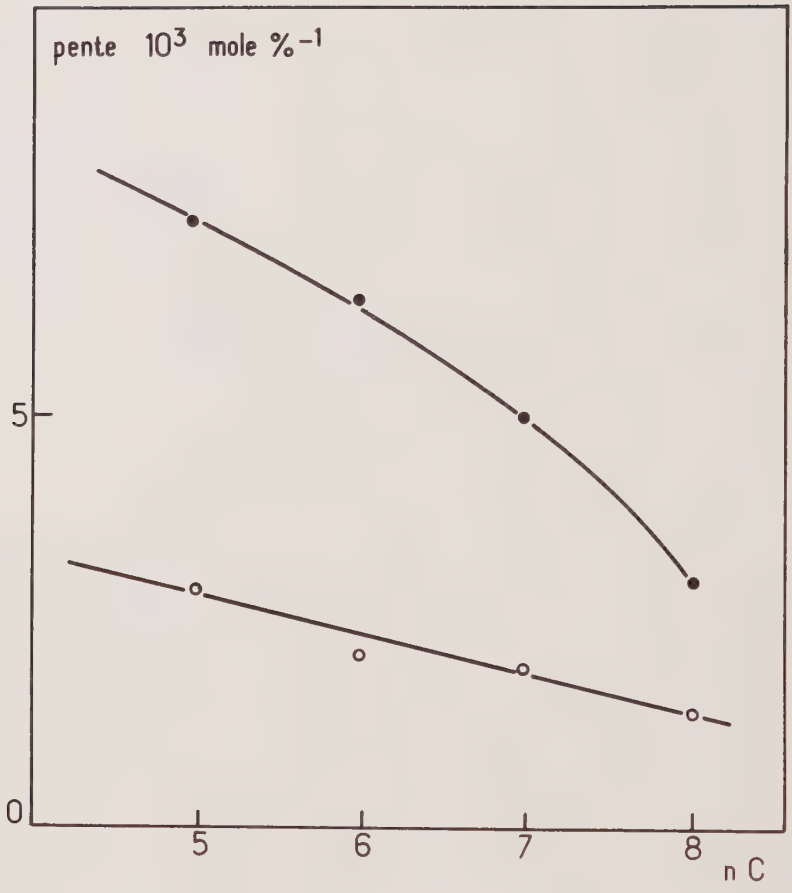


FIGURE IV-25 : ● chaînes alkyl (5CB - 8CB)
○ chaînes alkoxy (5OCB - 8OCB).

Il ressort qu'aucune nouvelle bande d'absorption n'apparaît dans les deux derniers spectres par rapport à celui du chrysène pur sur toute la région s'étendant de 370 nm à 600nm. De plus, le déplacement de la bande intense à 361nm du chrysène n'est que de 3 nm entre le premier et le troisième spectre . Nous ne pouvons toutefois exclure un complexe à condition que les interactions qui participent à sa formation soient faibles. En effet, les interactions chrysène-5CB, du fait que la molécule aromatique ne porte pas ici de fonction amine, doivent se rapprocher de celles mises en jeu entre bâtonnets (comme avec le p-quaterphenyl). Lorsque le groupe donneur NH_2 est greffé sur la molécule l'éventualité d'un complexe paraît encore plus probable.

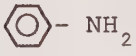
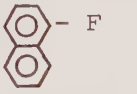
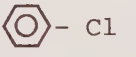
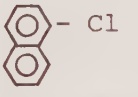
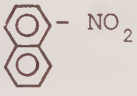
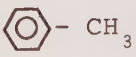
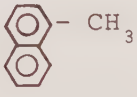
. *Des influences favorables :*

Au niveau du solvant nématique deux aspects sont à considérer : le rôle des extrémités de la molécule bâtonnet et le rôle du coeur rigide. La figure IV-25 montre l'évolution des pentes des courbes d'équilibre I⇄N en fonction du nombre de carbones des chaînes alkyl ou alkoxy : l'effet d'une chaîne alkyl est plus important que celui d'un groupe alkoxy et d'autant plus fort que la chaîne est courte. Ceci peut être considéré comme équivalent de l'augmentation de la taille du plateau à longueur de bâtonnet constante envisagée sur les figures IV-6a,b,c : diminuer la taille des queues aliphatiques revient à conférer au plateau une taille relative plus grande, et l'accroissement de pente qui s'ensuit est en accord avec le modèle statistique. A l'autre extrémité, la présence d'une fonction cyano paraît grandement souhaitable mais cependant pas nécessaire : le composé de la famille des dihydrophénantrènes quoiqu'étant dénué de ce fort dipôle exhibe un comportement "anormal" en mélange avec le chrysène. Nous avons cependant déjà fait remarquer que le chrysène, seul soluté non aminé qui provoque des élévations de la température de transition, ne donne certainement pas naissance à un véritable complexe:la présence d'un groupe accepteur ne s'impose donc pas. D'autre part , la nature de la partie centrale semble essentielle : en effet,6OCB et HBAB ne diffèrent que de ce point de vue et cependant celui-ci ne s'écarte jamais d'un comportement "normal" même avec le chrysène.

Enfin, on peut considérer que la seule substance , le dihydrophénantrène, n'appartenant pas à la famille des cyanobiphenyls et qui réagisse de façon "anormale" , possède une structure du coeur rigide très proche de celle du biphenyl. Au niveau du soluté une seule remarque concernera les volumes molaires, paramètres importants très utilisés dans les études de mélanges {95} {106} : leur accroissement peut être un facteur positif. Or il semble que cela soit le cas lorsque l'on condense

des cycles benzéniques ou lorsque l'on insère une fonction amine (ou d'autres substituants) : le tableau IV-5 en est un exemple.

- TABLEAU IV-5 -

COMPOSE	VOLUME MOLAIRE	COMPOSE	VOLUME MOLAIRE
	88.87		125.06
	91.13		127.51
	93.95		129.12
	101.77		136.20
	102.25		130.01
	106.29		139.41

IV-3 CONCLUSION

Nous ne sommes encore qu'à mi-chemin du but poursuivi puisque l'effet original sur les températures de transition isotrope-nématique a été observé. Au demeurant, l'évolution de celui-ci en fonction des tailles relatives des molécules en mélange s'avère correcte. Toutefois, il est sûr que les caractéristiques des mélanges envisagés n'épousent pas toutes les conditions du modèle théorique d'ALBEN, ce qui expliquerait l'échec de l'analyse du paramètre d'ordre nématique . Sans doute des substances à cycles aromatiques condensés ne sont-elles pas les mieux adaptées, les molécules ayant tendance à se disposer perpendiculairement dans la forme cristalline. A partir de ces bases, un nouveau bond en avant doit maintenant pouvoir être

fait en testant les nouveaux candidats que sont les très récents composés générateurs de mésophases discotiques {107}{108}{109} au sein desquelles on est assuré que les molécules s'empilent parallèlement les unes aux autres {110}.

Un de nos buts avoués (cf. I-5) était d'appliquer les techniques de microscopie optique à d'autres fins que la caractérisation des mésophases. Or jusqu'ici il ne nous a pas été possible de donner encore un exemple de comparaison réelle entre diagrammes expérimentaux et calculés permettant de vérifier le bien fondé de certains aspects théoriques. En particulier, l'étude précédente, malgré ses aspects positifs, a vu sa portée limitée par des problèmes de démixtion que le calcul statistique ignore. Aussi allons-nous faire en sorte dorénavant d'éviter cet écueil et pour ce faire, examiner des mélanges binaires de composés tous deux mésomorphogènes . Nous pouvons attendre alors des confrontations plus poussées avec les diagrammes fort nombreux que l'on découvre dans la vaste littérature qui traite des transitions mésophase-mésophase. La comparaison pourra être immédiate et, peut-être, triviale (cf. V) ou bien elle contribuera à la mise en évidence de cas au caractère assez exceptionnel (cf. VI et VII).

V - OU L'ON REPARLE DE LA PHASE CHOLESTERIQUE

V-1 LA "PHASE BLEUE" ET LES AUTRES

Lorsque dans la première partie nous avions donné un aperçu de la phase cholestérique cela n'était qu'en fonction de la transition cholestérique-nématique. Les possibles transitions vers l'état smectique (Cf. VI - 4) furent en particulier passées sous silence au même titre que la transformation en liquide isotrope. Or cette dernière est le sujet d'une étude théorique détaillée due à BRAZOVSKII {111} (nous y reviendrons) succédant à de nombreuses observations expérimentales. Il ressort de celles-ci que l'on peut qualifier la transition cholestérique-isotrope du terme de métamorphose puisqu'elle semble nécessiter plusieurs stades.

Qu'a-t-il été observé microscopiquement ?

Le faciès courant d'une phase cholestérique est une texture à coniques focales, ou planaire si la lamelle couvrant la préparation est doucement déplacée. Mais l'intérêt a été soulevé par l'apparition, dans un intervalle d'un degré séparant la mésophase et le liquide, d'une "phase bleue"{112}{113}{114}. Celle-ci n'est évidente qu'en lumière réfléchie et se comporte, certainement de par sa symétrie cubique{115}, comme un liquide isotrope en lumière transmise polarisée , d'où le qualificatif d'"isotrope" ou d'"homéotrope" qui lui est souvent adjoint. Des observations plus précises ont ensuite décelé la germination de petits "plateaux" blancs{116} ou colorés {117} à une température légèrement inférieure à celle qui caractérise la "phase bleue". Puis l'analyse de plusieurs nouveaux esters du cholestérol et de cinnamates optiquement actifs {118} a confirmé l'existence de "phases" intermédiaires entre liquide isotrope et textures cholestériques classiques : des textures de type mosaïque, le plus souvent "bleu-vertes",mais aussi diversement colorées y sont reportées;celles-ci peuvent demeurer "surfondues" avant la transformation en coniques focales.

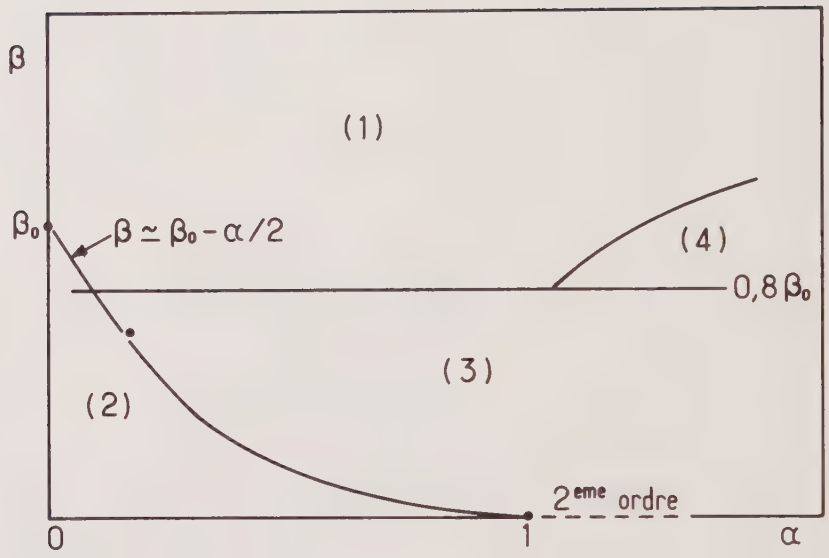
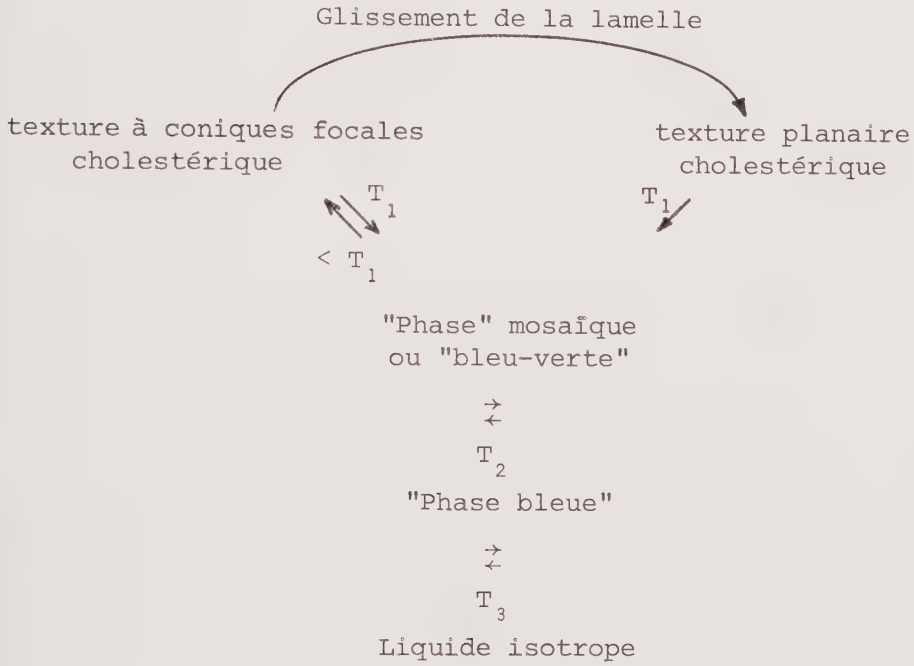


FIGURE V-1 : Diagramme théorique tracé à partir de la référence {[111]} (Cf. V-2).

En résumé, la métamorphose cholestérique pourrait se réaliser dans le cas le plus complexe,au cours des étapes suivantes :



Ces divers stades n'apparaissent pas forcément tous durant la clarification d'une substance cholestérique donnée.

Enfin, en marge de ces études par microscopie , des mesures d'enthalpie de transition montrent la présence de deux pics dont l'un est extrêmement ténu lors de transitions cholestérique → isotrope {119}{120}mais le faible écart de température entre ceux-ci est une gêne considérable.

V-2 UN DIAGRAMME THEORIQUE

C'est donc postérieurement à ces observations que BRAZOVSKII a élaboré sa théorie {111}des transitions cholestérique-isotrope et proposé le diagramme de phase de la figure V-1. La coordonnée β dépend linéairement de la température alors que le paramètre α est proportionnel à $1/L^2$, L étant le pas de l'hélice cholestérique. Nous verrons plus loin dans quelle mesure cette représentation peut être analogue à un diagramme température concentration.

$\alpha = o$ correspond donc à l'état nématique, la chiralité augmentant avec α.

A partir de ce schéma, trois comportements différents à la transition peuvent exister selon la valeur de α. Pour une structure cholestérique à large pas ($\alpha < 1$) , la phase isotrope (1) se transforme en la phase hélicoïdale classique(2) par une transition de premier ordre.

Pour une période plus grande($\alpha > 1$),la transition vers la phase cholestérique deviendrait de deuxième espèce si n'entrait pas en compétition une phase de symétrie hexagonale (3), ceci bien avant que le paramètre α n'atteigne l'unité. Dans ce cas alors une transition de premier ordre s'opère vers la phase (3) suivie à plus basse température par la transformation en phase cholestérique (2).

Enfin, si le pas diminue encore, l'influence de fluctuations conduit à prévoir l'existence d'une nouvelle phase(4) à structure unidimensionnelle au-dessus des domaines de stabilité des phases (2) ou (3)...

Dans cette description l'auteur insiste sur le fait que cette succession d'évènements se produit peut-être dans une région trop étroite autour du changement de phase isotrope-cholestérique pour être accessible à l'expérience. Cependant, il semble que la complexité des faits rapportés(cf.V-1) s'associe assez bien avec la diversité du diagramme théorique . Nous allons tenter de confirmer cette impression puisque les observations précédentes effectuées au coup par coup sur des substances à l'état pur, ne peuvent suffire à obtenir un accord clairement satisfaisant.

V-3 UN DIAGRAMME EXPERIMENTAL {121}

Nous le savons déjà (cf. I et II-1) , des substances nématique et cholestérique sont en général solubles en toutes proportions et le pas de la phase hélicoïdale créée par un mélange varie en fonction de la concentration en soluté chiral {122}. Il nous est apparu intéressant d'examiner les transitions le long de la courbe d'équilibre cholestérique - isotrope d'un diagramme binaire auquel participent un composé nématogène pur classique (une base de Schiff) {123} et un ester de cholestérol {124}. En fait, le long de cette ligne, la période de la structure chirale va évoluer sur une gamme qui s'étend de l'infini à une valeur de quelques dizaines d'angströms pour l'ester pur. Quelles peuvent être les conséquences de cette variation ?

En réponse à cette question, nous proposons les séquences de photographies qui constituent les figures V-2, V-3 et V-4. Les clichés V-2 décrivent le refroidissement d'un mélange à grande concentration de nonanoate de cholestérol : 85 mole %.

V2a - *De petits germes verts ou bleu-verts, de formes mal définies (polygones variés) apparaissent tout d'abord.*

V2b - *Quelques dixièmes de degré plus bas, survient une texture à coniques focales de petites dimensions.*

Dans cette partie du diagramme proche de l'ester de cholestérol pur, la texture "bleu-verte" ne se manifeste pas lors d'élévations de température: on transite directement de la phase à coniques focales au liquide isotrope. Lorsque la concentration en nonanoate diminue (35 mole%) la succession des évènements est la suivante :

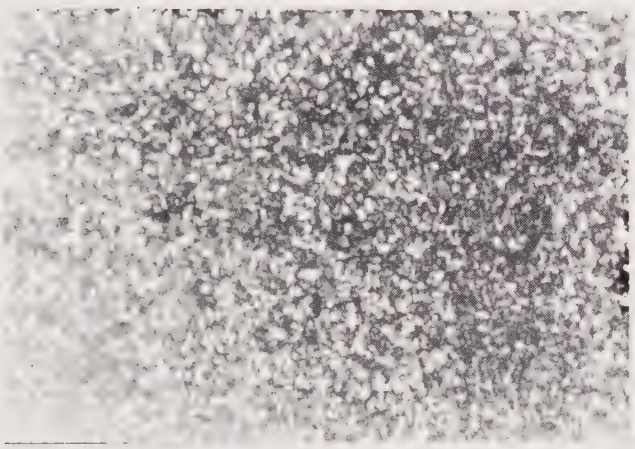


FIGURE V-2a

FIGURE V-2b

PHOTOS V-2 à V-4 : Grossissement = x120, polariseur et analyseur croisés.

V3a - *Les germes polygonaux naissent tout d'abord sous forme d'hexagones réguliers et nombreux sont ceux qui atteignent une taille respectable tout en conservant cette symétrie.*

V3b - *La coalescence de ces monodomaines crée une texture mosaïque qui, de bleu-vert, devient polychrome.*

V3c - *Ce n'est que plusieurs degrés plus bas que la texture à coniques focales envahit la préparation.*

Contrairement au cas précédent, la transition vers la "phase bleu-verte" se produit au chauffage environ deux degrés avant que ne survienne la phase isotrope . Ce changement de "phases" est donc thermotrope et réversible mais s'accompagne d'une surfusion de la texture mosaïque.

L'unique photographie V-4 suffit à illustrer le processus de la transition dans la zone de basse concentration en substance chirale : pour une fraction molaire 0,2 en nonanoate, le liquide isotrope se transforme directement en une phase cholestérique de texture à coniques focales larges et caractéristiques.

La multiplication de ce type d'observations conduit à tracer le diagramme très schématique de la figure V-5.

Le domaine (1) représente le liquide isotrope.

En (3) se situe le domaine d'existence de la "phase" mosaïque née de la coalescence de germes hexagonaux .

(3') est une zone de surfusion de la texture précédente entre 20 et 85 moles %. Elle se rétrécit au-delà de cette concentration où ne subsiste plus que la "phase bleu-verte" (donc métastable).

Enfin la texture classique à coniques focales occupe la surface (2).

V-4 COMPARAISON ET ANALOGIES

Le diagramme V-5 est directement comparable au diagramme V-1 si l'on admet que l'augmentation de la fraction molaire du composé chiral correspond à une diminution du pas de la structure cholestérique. Les analogies sont nombreuses :

- Pour de larges périodes ($\alpha << 1 \equiv x < 0.2$) les comportements prévu et observé semblent correspondre. L'on passe directement de (1) à (2) au cours d'une transition de premier ordre.
- Puis dans une zone où le pas des mélanges observés augmente une "phase mosaïque",ou éventuellement "bleu-vert", s'intercale dont il est

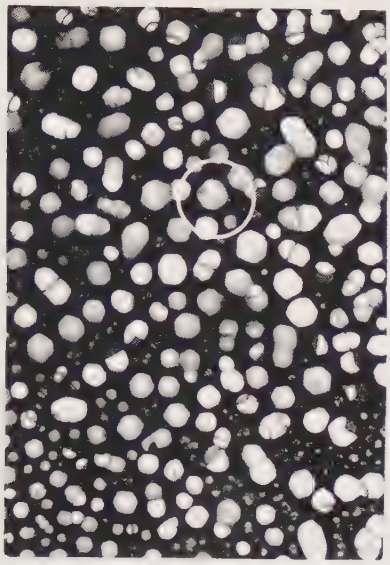


FIGURE V-3a

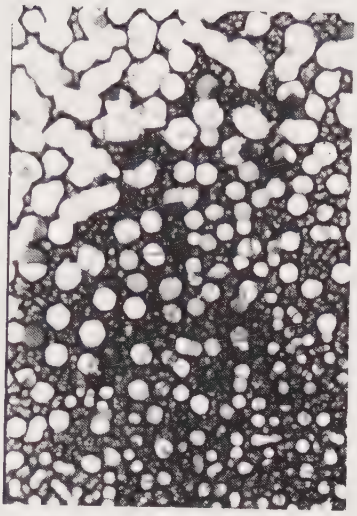


FIGURE V-3b

FIGURE V-3c

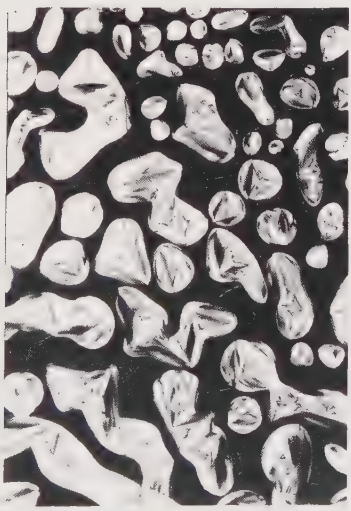
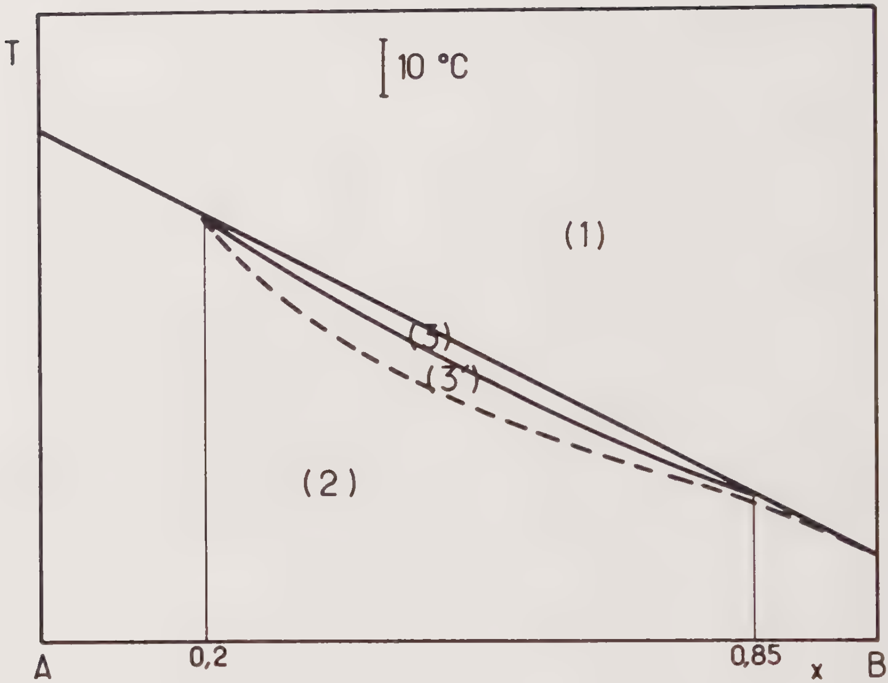
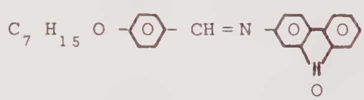


FIGURE V-4



<u>FIGURE V-5</u> : Diagramme binaire isobare schématique.

A = 

B = nonanoate de cholestérol

permis de penser que la symétrie est hexagonale de par la géométrie des germes qui la génèrent. Cette mise en évidence, pour la première fois, de polygones réguliers à la transition isotrope cholestérique concorde avec les prévisions théoriques.

- Si le pas diminue encore il semble que la"phase intermédiaire" tende à disparaître mais il est impossible de dire si une "phase (4)" risque d'exister pour des périodes encore plus petites que celle qui caractérise le nonanoate de cholestérol à l'état pur ou si cette "phase (4)" n'est pas la "phase bleue" qui ne s'observe qu'en lumière réfléchie juste avant de basculer vers l'isotrope.

Il semble donc que ces simples observations microscopiques décrivent en grande partie le diagramme théorique de BRAZOVSKII (en particulier l'existence d'une phase de symétrie hexagonale) bien que celui-ci fût assez pessimiste quant à une éventuelle confirmation expérimentale (cf. V-2) . L'intérêt de ces mélanges est aussi de stabiliser par moments sur plusieurs degrés la "phase mosaïque", ce qui devrait en rendre l'étude plus aisée. Voilà donc un premier exemple très simple où un diagramme de phases permet d'intéressantes comparaisons avec des théories qui ne présentent pas le même degré de facilité.

Les théories des transitions entre mésophases ne sont en effet pas toujours très aisées et les développements de l'énergie y méritent à coup sûr le qualificatif de libre . Moyennant quoi, lorsque plusieurs mésophases se disputent l'aire d'un diagramme, il n'est pas rare que les lignes de changement de phases s'interceptent en des points critiques dont un a déjà été mentionné dans la théorie d'ALBEN (cf. IV-1-b) . Elaborer des diagrammes à deux constituants peut aider à s'approcher de ces étonnantes prévisions. Nous croyons utile de nous y attacher car les alentours de ces lieux singuliers suscitent une grande curiosité.

VI - A LA RECHERCHE DE POINTS POLYCRITIQUES

VI-1 L'EMBARRAS DU CHOIX

Déjà apparue dans la théorie d'ALBEN (IV - 1b), nous avions fait remarquer plus loin (p.83) la nécessité de mieux comprendre cette terminologie de point polycritique. En vérité notre but ne peut être de donner une description générale de ces lieux singuliers qui plus est fort bien réalisée par ailleurs {125} {126} {75}. Nous n'insisterons donc que sur deux bonnes raisons qui font que l'on utilise les termes précédents dans le domaine des cristaux liquides.

- Tout d'abord, les transitions entre mésophases font intervenir un ou plusieurs paramètres d'ordre internes, ce qui laisse espérer des transformations premier-deuxième ordre,avec un composé pur dans des diagrammes (P,T) ou avec des mélanges à deux constituants seulement.

- A partir de là, le riche polymorphisme des cristaux liquides a fourni matière à théories qui ont prévu un nombre important de changement de phases de deuxième espèce . Or,dans ce contexte des "transitions de phases à la Landau" , un point polycritique peut trivialement se définir comme l'intersection d'une ou plusieurs lignes critiques (ou lignes de transitions de deuxième espèce) avec des courbes d'équilibre du premier ordre. Neuf transitions mésophase-mésophase (pas moins) peuvent être créditées d'un possible caractère deuxième ordre et sont donc susceptibles d'engendrer ce type de points.

Sont ainsi concernées les transitions nématique-smectique A {127} {128} ou cholestérique-smectique A {129} avec lesquelles des points tricritiques sont attendus (figure VI - 1) {130}... et d'ores et déjà découverts{131}{132}{133}{75}. Fort étudiées dans ce but également, les transitions smectique A - smectique C {134-140} et smectique A - smectique C chiral{141} {142}. Et comme le changement de phase nématique - smectique C

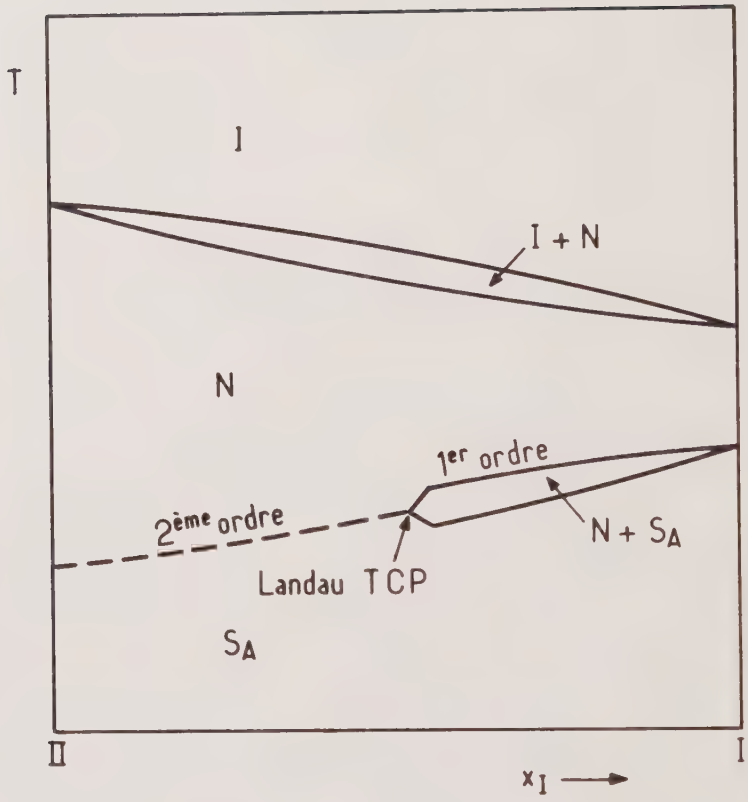


FIGURE VI-1 : Diagramme binaire isobare d'après la théorie de la référence {[130]}.

serait lui aussi susceptible+ d'être de deuxième espèce {134} {135} , il est naturel qu'aient été imaginés des modèles de points polycritiques où interviennent et où coexistent trois phases soit smectique A - smectique C - smectique C chiral {143} (figure VI-2) soit nématique-smectique A - smectique C{144}{145} {146}(figures VI-3). L'intuition théorique de ce type de singularité étant due (de longue date) au physicien soviétique LIFSHITZ , son nom est associé à ces points (cf. annexe). Comme des lignes de transitions nématique-smectique A de deuxième ordre s'avéraient des réalités expérimentales {131}{132}dans des mélanges, il était alors possible d'envisager la découverte de points du genre N-S_A-S_C en "injectant" dans les diagrammes étudiés une phase S_C par l'intermédiaire de l'un des deux constituants. Restait à mettre ces intentions en pratique.

VI-2 LES DIAGRAMMES A PHASES N, S_A ET S_C

Tout d'abord nous insistons sur le fait qu'il ne suffit pas d'avoir coexistence des trois phases N , S_A et S_C pour être en présence d'un "point de Lifshitz". Le cas général est bien sûr celui d'un point triple né de la rencontre de trois fuseaux de coexistence, caractéristiques de transitions du premier ordre.

Un exemple de ce comportement habituel est fourni par la figure VI-4. Si les transitions $S_A \rightleftarrows S_C$ sont très faiblement premier ordre, par contre un pic enthalpique est très nettement observable tout au long des fuseaux $N \rightleftarrows S_A$ et $N \rightleftarrows S_C$ comme l'indique la figure VI-5, ce qui implique que le point de coexistence N-S_A-S_C n'a aucun caractère exceptionnel. Ce cas de figure ne présente donc pas d'intérêt et nous allons voir que, sans être absolument nécessaires {148}, de forts écarts à l'idéalité nous ont aidés à induire les phénomènes recherchés.

Considérons donc le diagramme de la figure VI-6.
Deux particularités sont à signaler :

- Il existe deux domaines S_A disjoints dont l'un en forme de coupole est le résultat d'un fort écart à l'idéalité des mélanges observés. Nous avons identifié ce domaine smectique à un smectique A par méthode de contact entre deux mélanges : ceux-ci possédaient la même proportion (0.5) d'octyloxy-cyanobiphenyl (8OCB) en mélange avec l'heptyloxy benzilidene aminofluorenone (abrégé : 7One) pour l'un, et avec l'octyloxy-benzilidene aminofluorenone (8One) pour l'autre . Lors de la

---

+*Du moins au prix de certaines approximations qui semblent s'avérer erronées selon les critères de renormalisation à présent introduits dans les modèles de transitions mésomorphes (voir références {135} et {155}).*

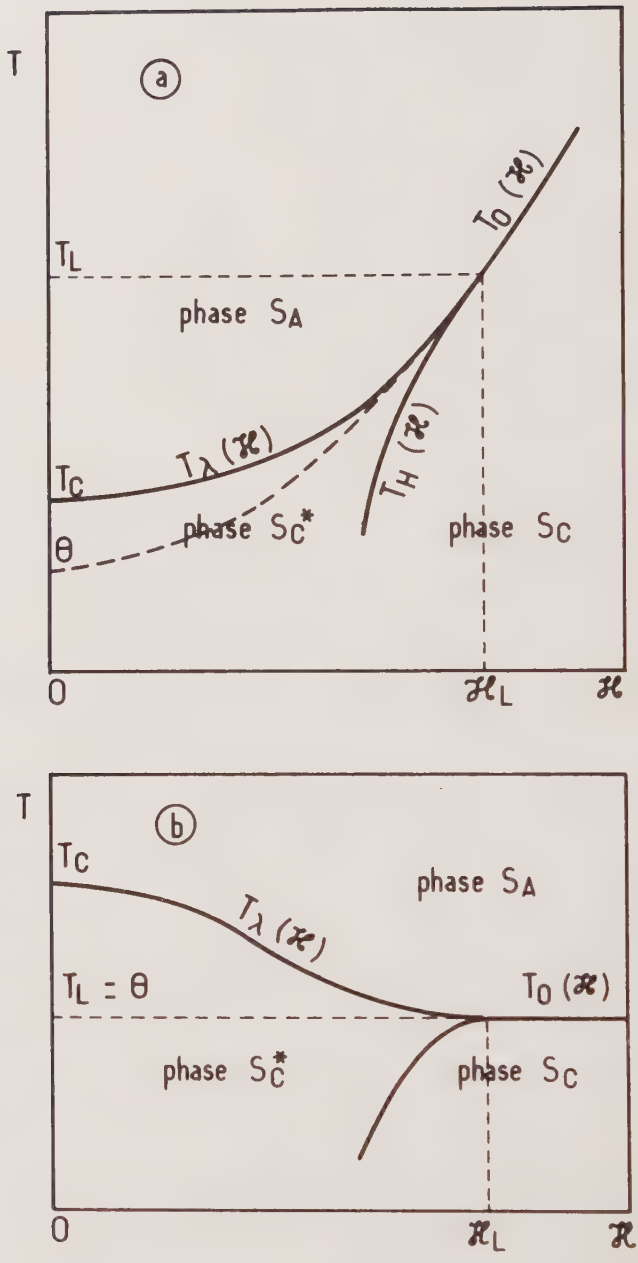


FIGURE VI-2 : Possibles points polycritiques dans des diagrammes isobares $\mathcal{H}$(champ magnétique), T (température) ; d'après la référence {[143]}.

a) cas $\chi > o$ b) cas $\chi < o$

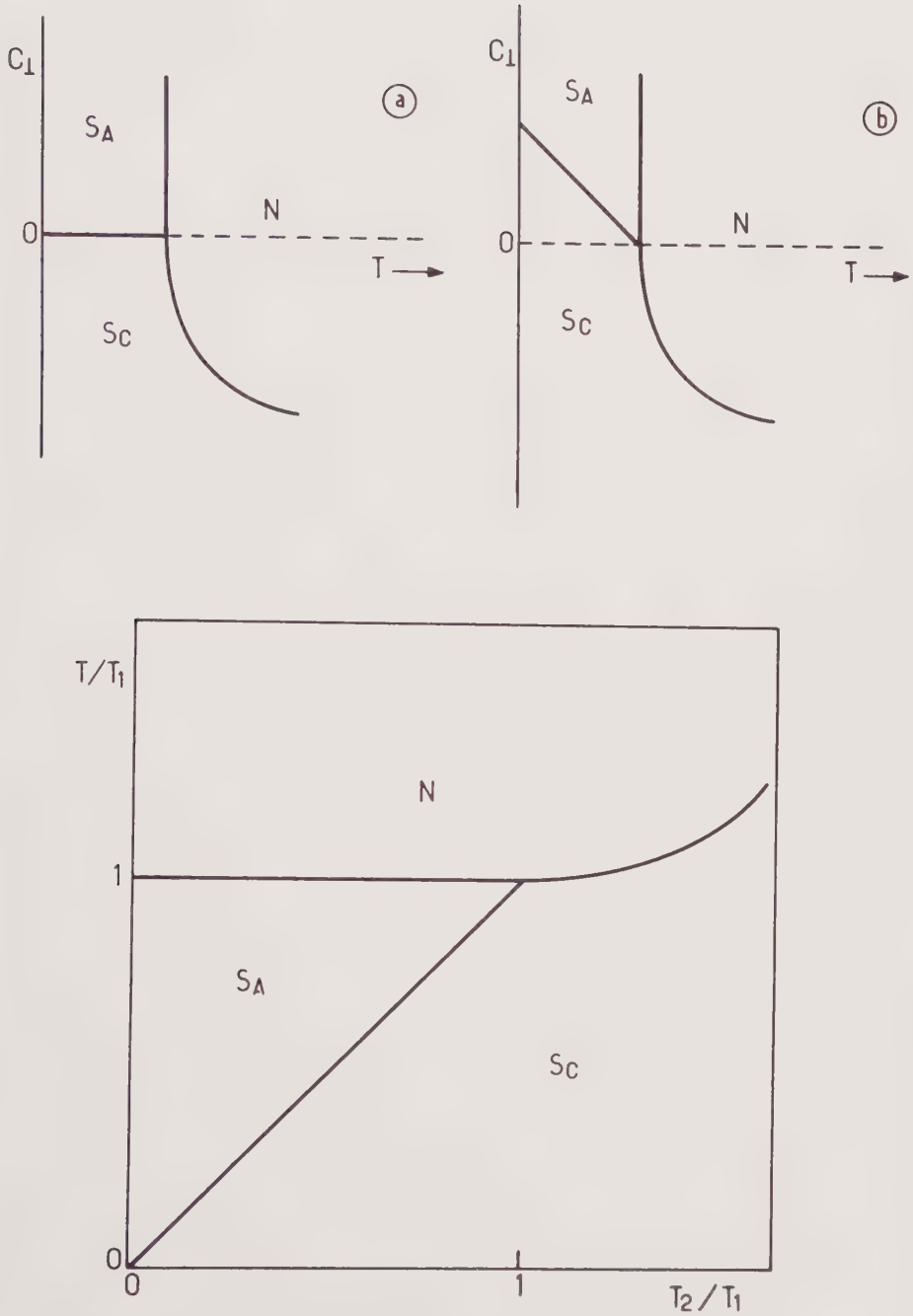


FIGURE VI-3 : Autres systèmes polyphasés dans lesquels sont proposés des points polycritiques par les théories des références {144} et {145}.

Toutes les lignes de transitions peuvent être de deuxième espèce.

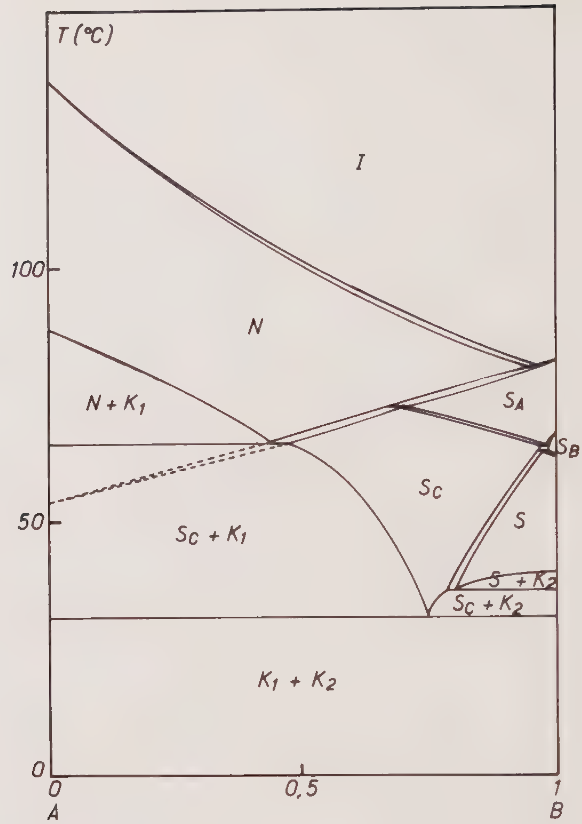
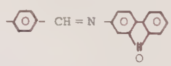


FIGURE VI-4 : Diagramme binaire isobare.

A = C_7H_{15} O  B = 804 (Cf. III).

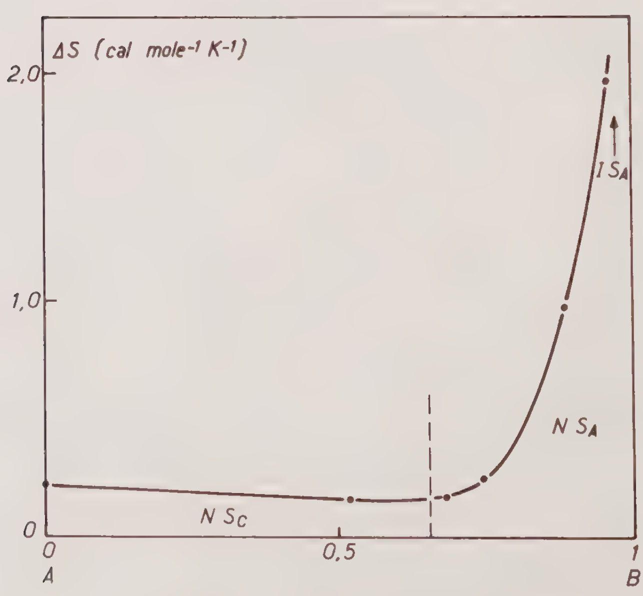


FIGURE VI-5 : A et B = Cf. figure VI-4.

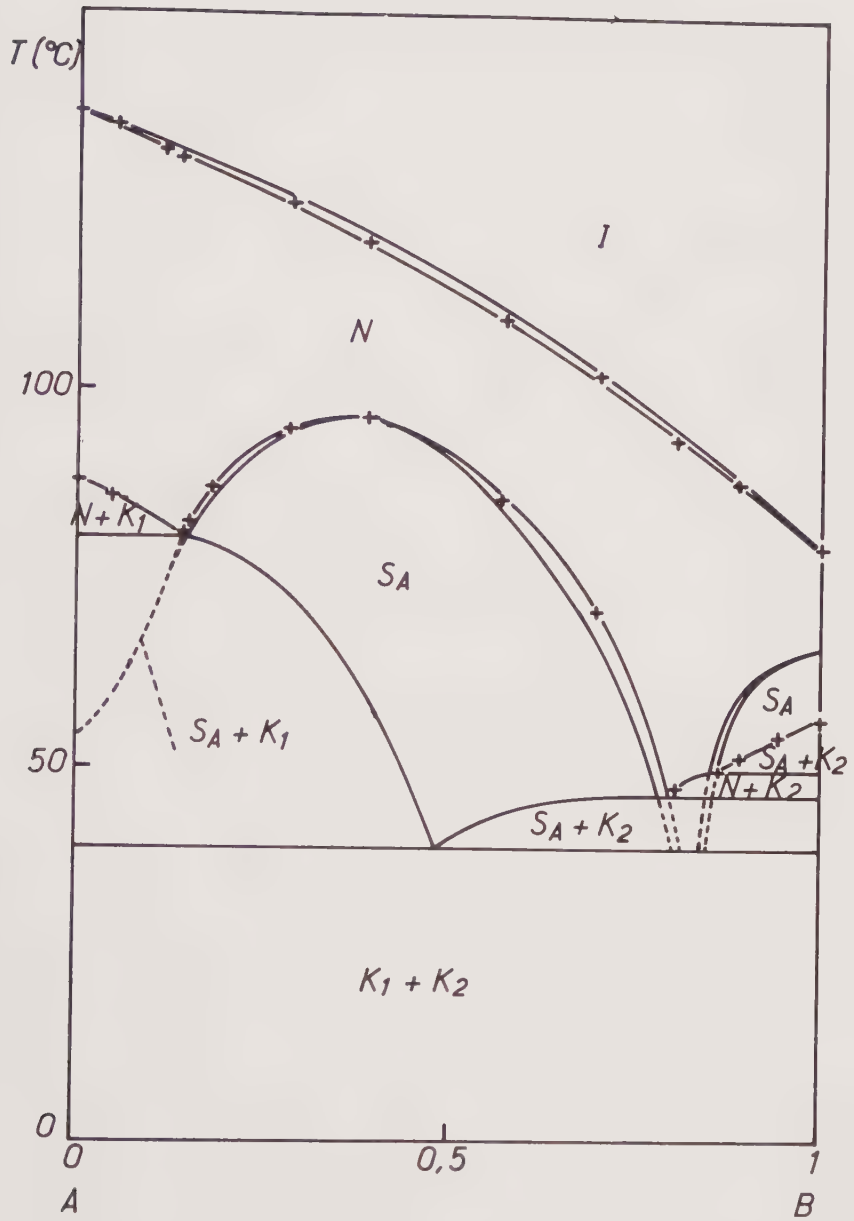


FIGURE VI-6 : Diagramme binaire isobare.

A ≡ A de la figure VI-4 B = 8OCB (Cf. IV).

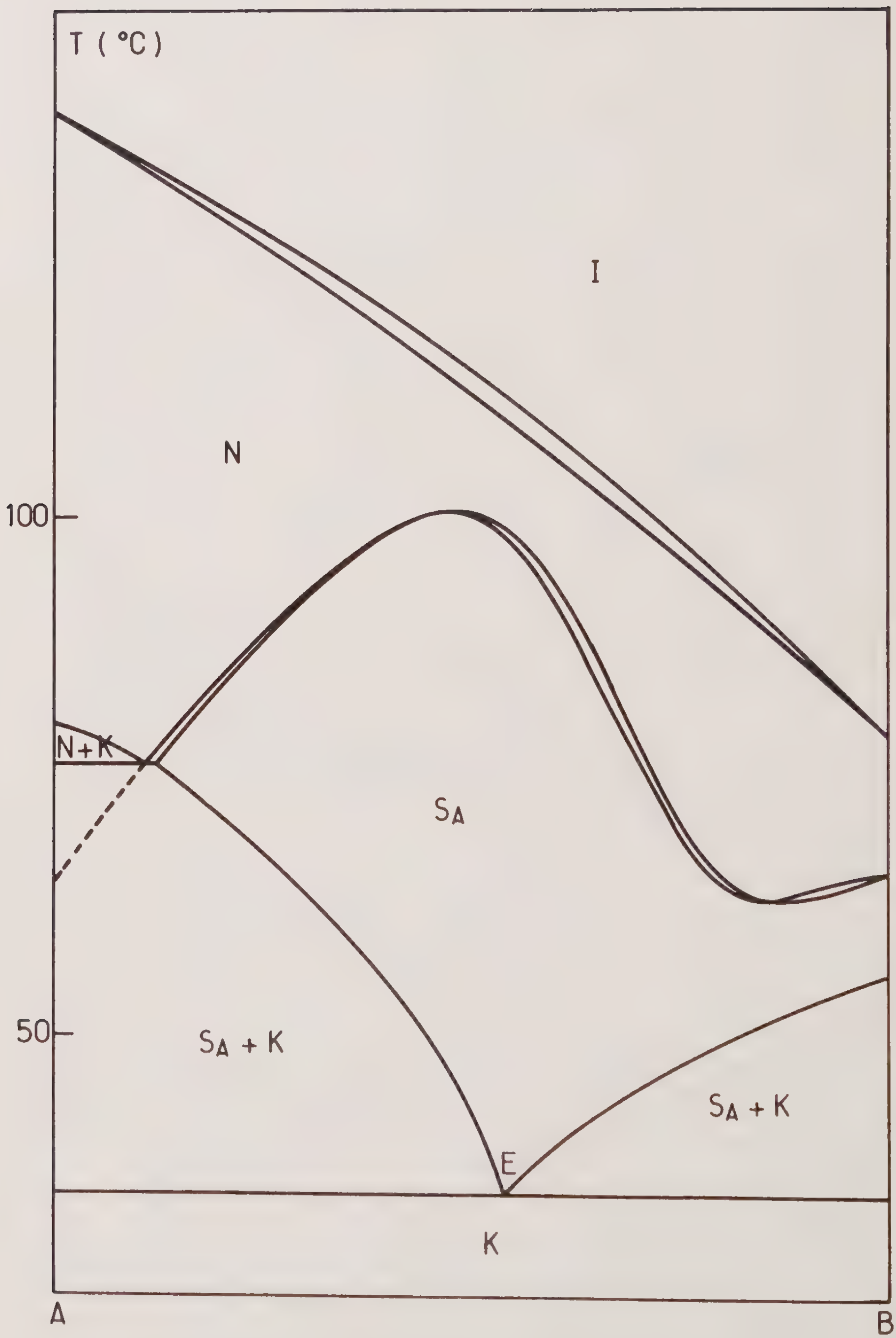
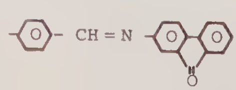


FIGURE VI-7 : Diagramme binaire isobare

A = $C_8H_{17}O$  B = 8OCB.

variation de température on peut considérer qu'il n'y a pas diffusion de 8OCB d'un mélange à l'autre et nos observations concluent à l'isomorphisme des phases smectiques de ces deux mélanges. Or si maintenant nous considérons le diagramme binaire 8One-8OCB (figure VI-7), le domaine d'existence de la phase smectique est continu et donc celle qui apparaît dans le mélange à 50 % est bien isomorphe à la phase du 8OCB pur, par conséquent une smectique A.

- Deuxième point à remarquer, la 7One présente une phase S_C monotropique. Initialement la phase smectique de ce composé était donnée pour smectique A (D.DEMUS,Flüssige Kristalle in Tabellen {123} {124}) mais nous l'avons en fait identifiée à un smectique C comme le laissent d'ailleurs prévoir les "schlieren textures" très nettes que développe cette mésophase (cf. I-4). Il existe donc certainement un lieu de coexistence des trois phases N, S_A et S_C dans le domaine de ces transitions monotropes que schématisent les lignes en pointillés de la figure VI-6. Une description détaillée de cette zone s'impose donc.

VI-3 POINT DE LIFSHITZ N-S_A-S_C ? {147}

Malgré la forte métastabilité des mélanges à faible proportion de 8OCB, nous avons multiplié les observations au microscope et tracé ainsi précisément cette intéressante partie du diagramme sur la figure VI-8. Les différentes transitions se déterminent assez aisément du fait que la phase S_A adopte une orientation quasi parfaitement homéotrope et que la phase S_C apparaît légèrement lumineuse sous forme d'une "schlieren texture". Il existe donc un point triple mais celui-ci est bien particulier. En effet,l'étude des transitions N-S_A par mesures d'enthalpies et de paramètre d'ordre a montré {75} {133} l'existence d'un point tricritique à la LANDAU pour une fraction molaire de 8OCB de 0.13 : en ce point le fuseau de coexistence se transforme en une ligne de transitions de deuxième ordre (cf. figure VI-1), celle-là même qui se prolonge dans le domaine qui nous intéresse.Les changements de phase S_A-S_C pour leur part ne présentent pas d'enthalpie mesurable même sur un appareil aussi perfectionné que le Perkin - Elmer DSC II +. Ces transitions peuvent donc être elles aussi considérées comme de deuxième espèce.

+*Il nous a été permis d'utiliser cet appareil au Collège de France dans les laboratoires de Monsieur J. JACQUES que nous tenons à remercier ainsi que ses collaborateurs.*

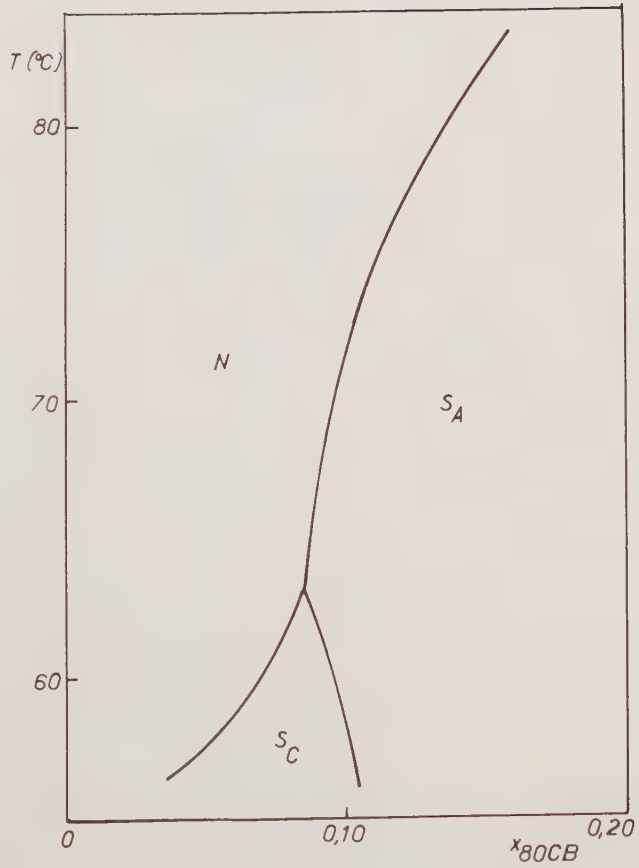


FIGURE VI-8 : Détail du diagramme de la figure VI-6.

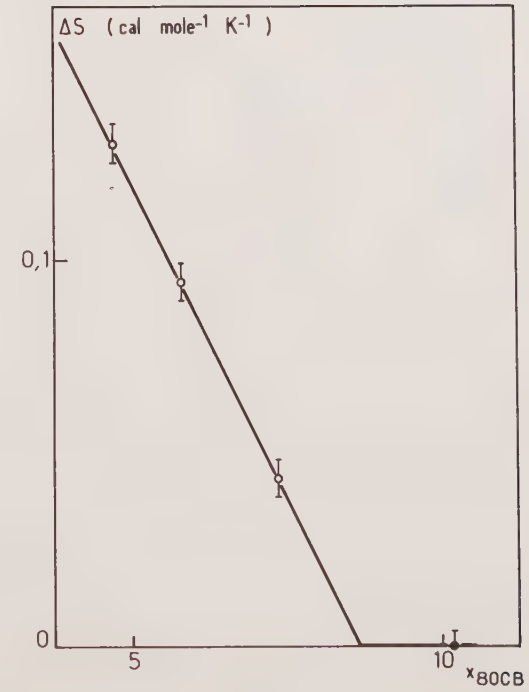


FIGURE VI-9

Enfin une série de mesures similaires effectuées le long de la courbe N-S_C montre une décroissance rapide de l'entropie de transition et l'extrapolation présentée sur la figure VI-9 fait prévoir une annulation de celle-ci très exactement au point de rencontre des trois courbes N-S_A, N-S_C, S_A-S_C.

Nous pouvons donc conclure dans ce cas à l'existence d'un point polycritique, intersection de deux lignes de second ordre et d'une ligne de premier ordre, où les trois phases N, S_A et S_C coexistent alors au cours d'une transition de deuxième ordre. Cette description semble bien compatible avec les modèles de points polycritiques (dits de Lifshitz) des références {144} {145} et {146}. Une simple comparaison topologique vient le confirmer. Le diagramme théorique de CHEN et LUBENSKY {144} est tracé en fonction de grandeurs dépendant d'un coefficient d'élasticité ($C_\perp$) et de la température. Supposons une dépendance linéaire de ce coefficient $C_\perp$ en fonction de la différence de concentration à partir du point N-S_A-S_C : $C \sim (x - x_{NAC})$. Nous pouvons alors pratiquer une rotation de notre diagramme expérimental en portant sur l'axe des abscisses une grandeur T', combinaison linéaire de la température et de la fraction molaire. Nous pouvons alors comparer la figure obtenue à partir des résultats expérimentaux (VI-10a) à la prévision théorique (VI-10b) et constater un excellent accord entre les deux topologies.

Cet argument ne doit cependant pas être accepté comme décisif car dans le même temps où nos travaux étaient menés, D. JOHNSON et coll. proposaient également un exemple de point polycritique N-S_A-S_C {148} tout à fait comparable à notre système dans ses comportements thermodynamiques (figure VI-11) mais dont la topologie semble quelque peu différente. Dans ce cas aussi on peut d'ailleurs trouver un bon accord qualitatif lorsque le diagramme est retracé à partir d'une théorie de LANDAU de ce point polycritique (figure VI-12 {146}). La forme des courbes d'équilibre peut donc être modifiée par le changement de l'un des constituants dans la mesure où le comportement de tels mélanges est loin d'être idéal. Ceci nous a incité à chercher quelles modifications pouvaient entraîner l'introduction d'un facteur de chiralité dans les phases N et S_C en réalisant des mélanges avec un ester de cholestérol.

VI-4 POINT POLYCRITIQUE N^*-S_A-S_C^*

(Cf. p.40 pour la signification des astérisques)

Nous avons donc tracé et parcouru le diagramme binaire 7One-nonanoate de cholestérol (figure VI-13).

Peu de différences avec les diagrammes obtenus avec le 8OCB. Il faut cependant noter :

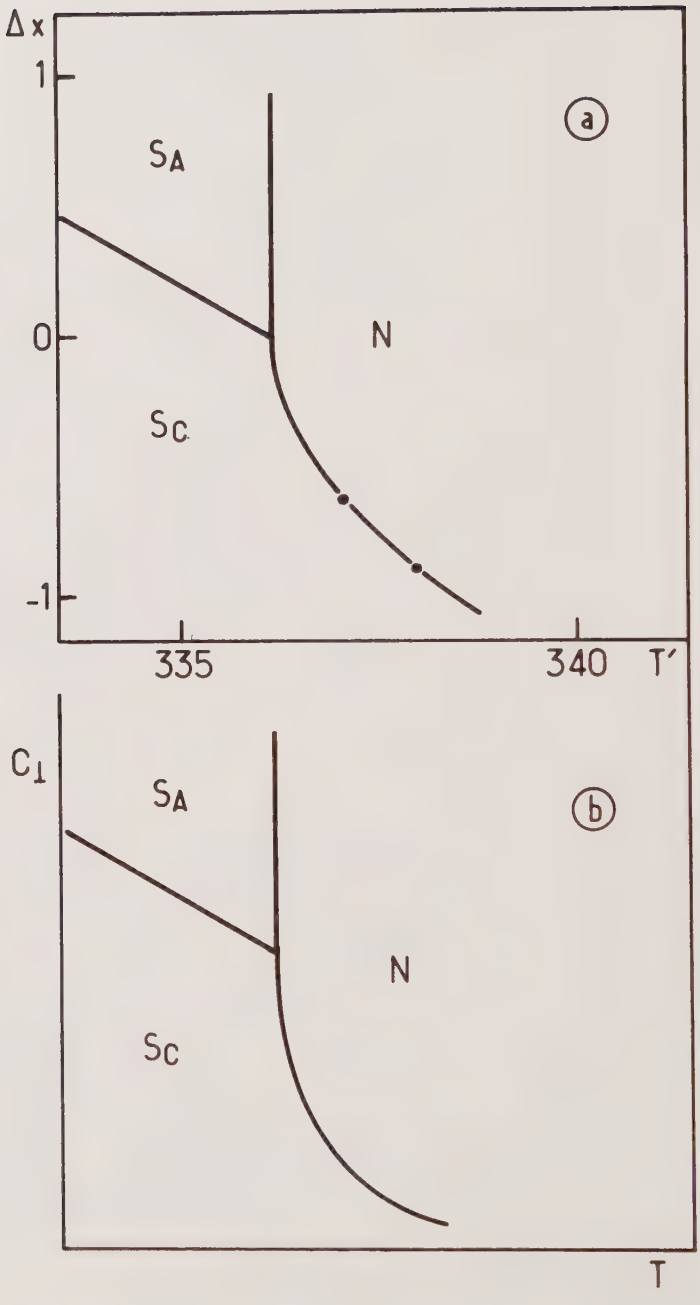


FIGURE VI-10 : a) D'après nos résultats
b) D'après la référence {144}.

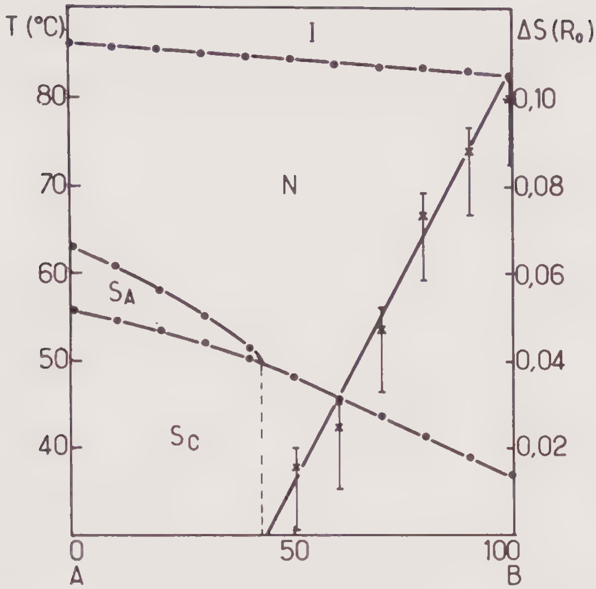
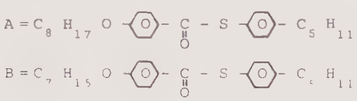


FIGURE VI-11 : Diagramme binaire isobare d'après la référence {[148]}.



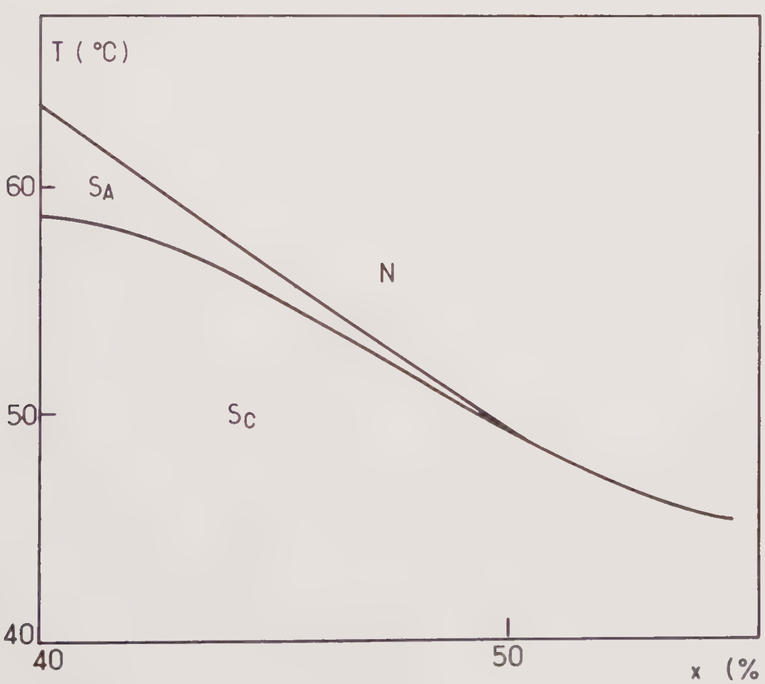


FIGURE VI-12 : Diagramme théorique de la référence {[146]} à comparer à la figure VI-11.

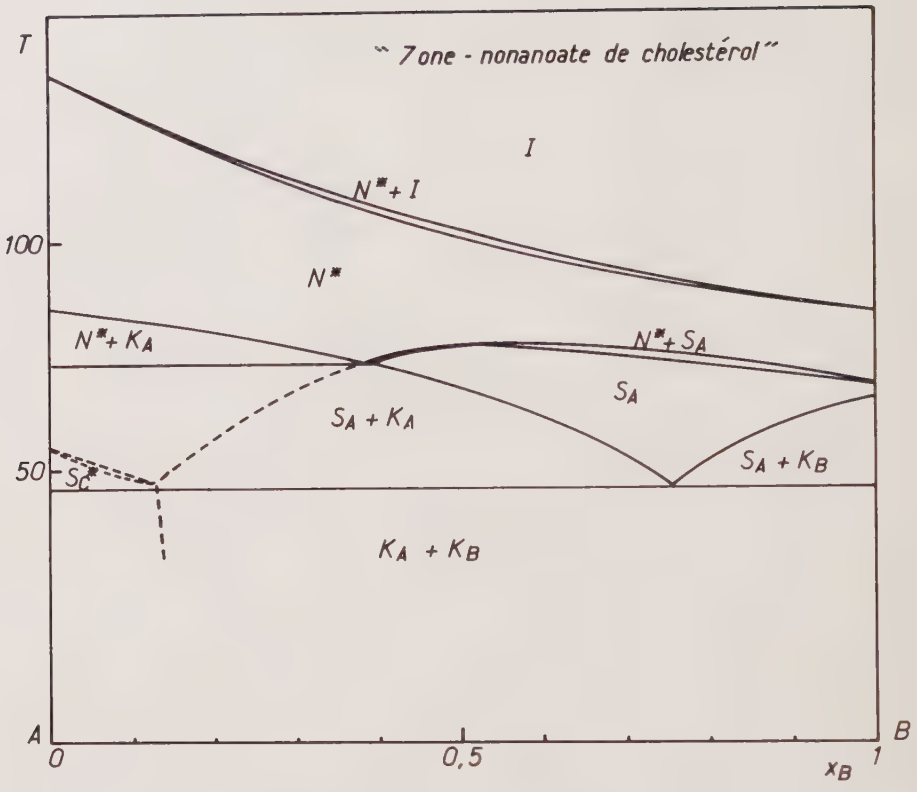


FIGURE VI-13 : Diagramme binaire isobare
A - A de la figure VI-4
B = nonanoate de cholestérol

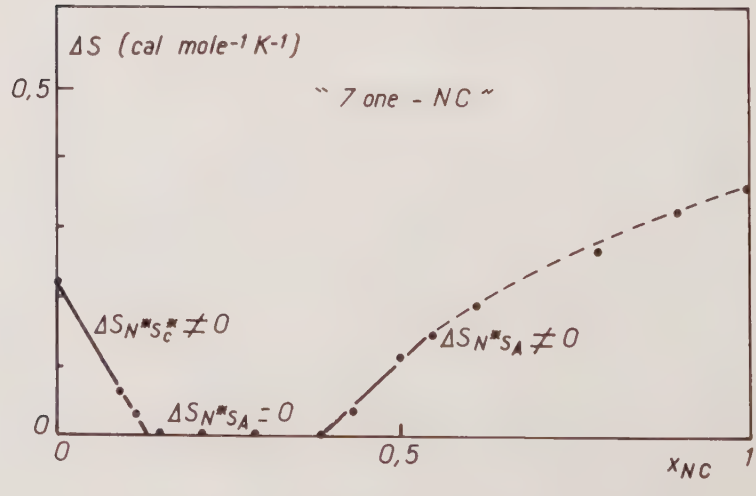


FIGURE VI-14

- Evidemment les domaines nématique et smectique C sont remplacés par les phases chirales correspondantes.
- Un domaine S_A continu.
- Une décroissance de la température de transition $N^*-S_C^*$, ce qui entraîne inévitablement que l'intersection avec la courbe N^*-S_A s'opérera différemment par rapport au diagramme 7One-8OCB.

Il faut donc maintenant définir dans quelle mesure ce point de rencontre demeure particulier. A cette fin la figure VI-14 présente les mesures d'entropie de transitions le long des courbes d'équilibres N^*-S_A et $N^*-S_C^*$.

Dans la limite de détection de l'appareil , nous pouvons dire qu'il existe un point tricritique à la LANDAU sur la ligne N^*-S_A et qu'en deçà la fraction molaire $x_{CN} = 0.4$, les transitions peuvent être considérées de deuxième espèce. A la rencontre de cette ligne critique vient le fuseau de transitions $N^*-S_C^*$ le long duquel l'entropie diminue fortement. L'extrapolation de cette décroissance,tout comme dans les mélanges 7One-8OCB, conduit à prévoir une valeur nulle aux alentours de l'intersection $N^*-S_A-S_C^*$: l'imprécision est plus grande dans ce cas car la diminution de la température de transition $N^*-S_C^*$ (contrairement à l'augmentation observée des températures $N-S_C$ cf. figure VI-8) nous force à travailler dans des zones de très grande instabilité des phases étudiées. Quant aux transitions $S_A-S_C^*$ nous n'avons pu les déceler par mesures enthalpiques, ce qui nous autorise à les qualifier de deuxième ordre.

Ainsi, bien que la topologie ne soit pas identique au "point de Lifshitz" $N-S_A-S_C$, nous sommes cependant en présence d'un point polycritique de type nématique chiral - smectiqueC chiral-smectique A .

VI-5 DISCUSSION ET CONCLUSIONS

A la fin de cette partie, nous devons donc nous montrer satisfaits car les espoirs contenus dans le titre semblent s'être assez bien concrétisés. Nous avons bien contribué à confirmer que des transitions de deuxième espèce sont accessibles dans les cristaux liquides à des températures et pression très ordinaires ($N-S_A$, S_A-S_C). Dans les diagrammes de mélanges à deux constituants elles définissent des lignes critiques qui ont permis d'isoler des points tricritiques "à la LANDAU" . Mais plus intéressante encore nous semble la découverte d'un type de point polycritique qui se rapproche de la description d'un "point de Lifshitz" (cf. annexe),tous les critères exigés pour

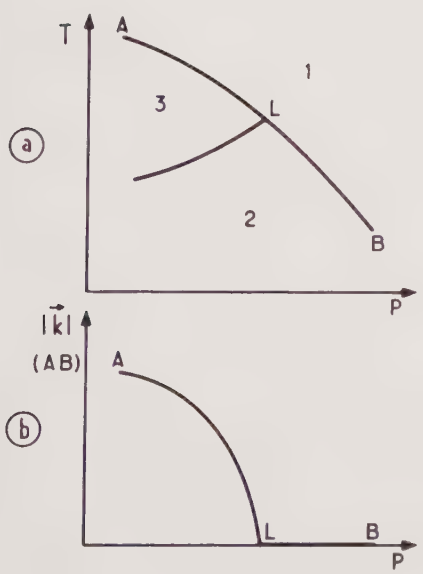
obtenir ce label n'étant toutefois pas remplis comme l'a souligné S. SHTRIKMANN {150} (il en est de même dans les travaux des références {148} et {146}). En particulier, la ligne de transitions N-S_C se devrait d'être purement et simplement le prolongement de la ligne λ de transitions N-S_A. En fait, il se confirme que ce changement de phase N-S_C ne puisse prétendre au caractère deuxième ordre que dans le cas limite du point N-S_A-S_C. En ce sens le point N^*-S_A-S_C^* ne peut, lui non plus, être qualifié de "point de Lifshitz", d'autant plus que dans ce cas vient se greffer la complication due à la présence d'un vecteur d'onde supplémentaire : celui qui définit la chiralité. Mais il s'agit là de systèmes, relativement commodes, susceptibles de devenir des outils très utiles pour l'étude de phénomènes critiques et principalement la détermination d'exposants critiques au sujet desquels de nombreuses hypothèses s'opposent. Déjà ces travaux ont été entamés {75}.

Enfin, nous nous ramènerons à l'introduction que nous avions tronquée pour entrer plus vite dans le vif du sujet : nous n'avions pas épuisé l'énumération des transitions mésophase-mésophase prévues deuxième ordre. Ainsi peut-on envisager des diagrammes aussi fructueux que ceux étudiés ci-dessus en combinant les transitions entre phases smectiques plus complexes : S_B-S_H (ou S_B-S_{B_C}) {152}{153}, S_B-S_E {153}{154}, S_E-S_{VI} (ou S_E-S_G, S_E-S_{E_C}) {153}, S_H-S_{VI} (ou S_{B_C}-S_{E_C}) {154}. La prise en considération de toutes ces possibilités passe par la synthèse de nombreux nouveaux composés de polymorphisme smectique complexe et par la maîtrise de champs externes tels que la pression. Les perspectives évoquées par cette phrase de conclusions vont se trouver encore renforcées à la lecture de l'ultime chapitre de notre ouvrage.

A N N E X E

Le concept initial des points polycritiques que nous avons tenté de mettre en évidence est présenté dans l'alinéa 140 du tome V, "Physique statistique", des ouvrages de LANDAU et LIFSHITZ. Mais en fait la notion de "point de Lifshitz" a acquis un sens plus concret depuis son application à des systèmes magnétiques tels que ceux décrits par HORNREICH et coll. {[151]}. L'analogie avec les points $N\text{-}S_A\text{-}S_C$ se comprend alors assez simplement.

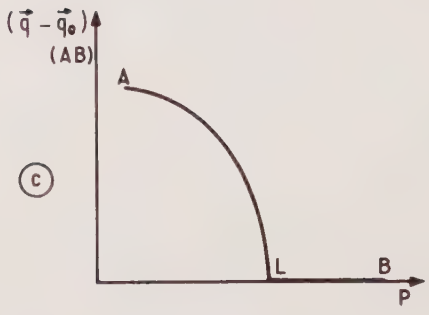
En toute généralité un diagramme comportant un "point de Lifshitz" peut se schématiser de la façon suivante (fig. a).



L = "point de Lifshitz"

AB = ligne λ de transitions de deuxième espèce entre la phase 1 la plus symétrique et les phases 2 et 3, les plus ordonnées.

Le système magnétique décrit dans la référence {[151]} associe aux trois domaines les phases suivantes :
un état paramagnétique pour la plus désordonnée (1) , un état ferromagnétique (2) et un état hélimagnétique (3). Le vecteur d'onde qui caractérise l'hélicité de ce dernier augmente continûment depuis $\vec{K} = \vec{0}$ au point L (valeur le long du segment BL de transitions para-ferro de deuxième ordre) lorsqu'on se déplace de L vers A le long du segment LA de la ligne λ (Fig b).



L'analogie avec un système nématique (1), smectique A (2), smectique C(3) où l'on considère la différence entre les vecteurs d'onde modulation de densité $\vec{q}$ (variable en phase S_C selon l'inclinaison des molécules dans les couches) et $\vec{q}_o$ (constante en phase S_A) (Figure C) serait parfaite si réellement la ligne AB pouvait être une ligne λ. Or, on est convaincu maintenant {155} {135} que les transitions N-S_C ne peuvent jamais être de deuxième espèce, ce qui exclut la possibilité d'un véritable "point de Lifshitz" N-S_A-S_C. Le système expérimental que nous avons présenté en est cependant sûrement une bonne approximation dans des proportions toutefois que des études quantitatives doivent préciser.

VII - UN TYPE NOUVEAU DE TRANSITION

En débutant cette deuxième partie, nous pensions signaler, si ce n'est éliminer, certaines difficultés ou complications issues du polymorphisme des cristaux liquides. Maintenant nous allons au contraire ajouter à la complexité en distinguant différents types de smectiques A. En outre nous avons insisté sur les grands services rendus par ce que permet de visualiser la microscopie (par exemple certaines transitions qui, par nature (deuxième espèce), sont invisibles à d'autres techniques). Pour être un peu plus contrariant nous allons affirmer que lorsqu'elle demeure aveugle cette technique peut s'avérer aussi très efficace. Enfin, pour prendre définitivement le contrepied des paragraphes précédents où nous nous appliquions à concrétiser l'imagination des théoriciens, l'étude expérimentale que nous allons détailler a, au contraire, suscité l'interprétation théorique.

VII-1 QUELQUES CARACTERES DE LA PHASE S_A QU'IL EST IMPORTANT DE RAPPELER

Une expression de l'énergie libre en phase smectique A s'obtient par un développement de type LANDAU en fonction des puissances d'un paramètre d'ordre en phase smectique, Ψ :

$$F = \frac{A}{2} |\Psi|^2 + \frac{B}{4} |\Psi|^4 + \ldots \qquad [1]$$

Dans la théorie de la transition nématique-smectique A qu'a établi DE GENNES {[128]}, ce paramètre d'ordre est le premier terme du développement en série de Fourier de la fonction densité le long de l'axe Oz perpendiculaire au plan des couches (la structure en "couches" (figure VII-1) impose que cette densité soit une fonction périodique le long de l'axe Oz).

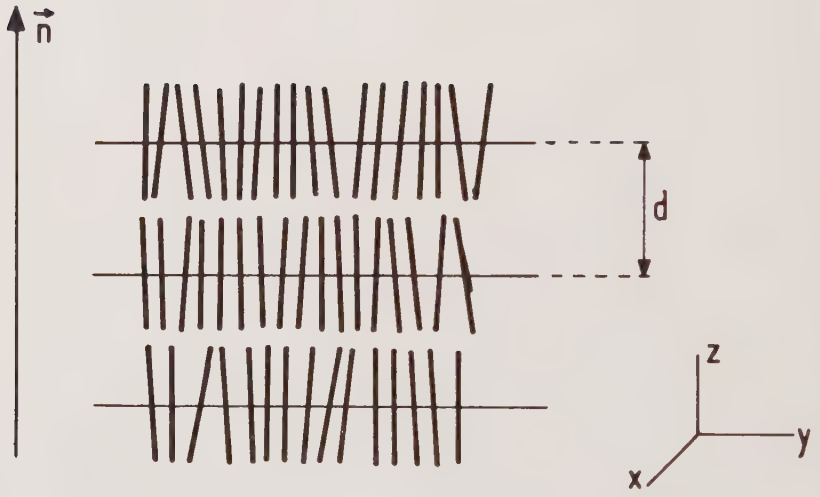


FIGURE VII-1 : Représentation schématique de la phase S_A.

$$\Psi_{q_o} = \rho \; e^{iq_o z}$$

ρ est la densité massique modulée selon le vecteur d'onde q_o le long de l'axe Oz.

Si l'on s'en tient au développement à l'ordre 4 (comme dans l'expression |1|), dans lequel n'apparaît pas de terme du troisième degré pour raisons de symétrie car celui-ci dépend du choix de l'origine O sur l'axe Oz, et si B est positif on s'attend, dans tous les cas, à une transition nématique-smectique A de deuxième espèce. Or il était bien connu que le fait expérimental démentait cette conclusion. Pour décrire phénoménologiquement correctement cette transition, il est nécessaire d'introduire un couplage avec le paramètre d'ordre en phase nématique, δS, ce qui conduit à l'expression :

$$F - F_N = \frac{A}{2} |\Psi_{q_o}|^2 + \frac{B}{4} |\Psi_{q_o}|^4 + \lambda |\Psi_{q_o}|^2 \delta S + \frac{A_N}{2} (\delta S)^2$$

λ est le coefficient de couplage ; $A_N \sim (T - T_{NI})$.

Une minimisation par rapport à δS donne :

$$\delta S = - \lambda \frac{|\Psi_{q_2}|^2}{A_N}$$

et

$$F - F_N = \frac{A}{2} |\Psi_{q_o}|^2 + \frac{|\Psi_{q_o}|^4}{4} \left\{ B - \frac{2\lambda^2}{A_N} \right\}$$

En posant $\tilde{B} = B - \frac{2\lambda^2}{A_N}$ on retrouve une énergie du type LANDAU avec un coefficient B renormalisé :

$$F - F_N = \frac{A}{2} |\Psi_{q_o}|^2 + \frac{\tilde{B}}{4} |\Psi_{q_o}|^4$$

A la transition $T = T_{NA}$ et le caractère va dépendre du signe de $\tilde{B}$, donc de la valeur de A_N.

$$A_N \sim (T - T_{NI})$$

Si $T_{NA} << T_{NI}$ alors A_N est grand $\tilde{B} \# B > 0$, d'où la transition est de deuxième ordre.

Si $T_{NA} \simeq T_{NI}$, $\tilde{B}$ peut devenir négatif et entraîner une transition de premier ordre.

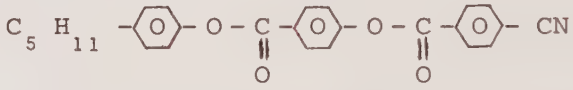
Par une méthode statistique Mc MILLAN {[127]} aboutit à des résultats similaires avec, cependant, des valeurs numériques que ne peut fournir le modèle phénoménologique de DE GENNES. La comparaison de T_{NA} et T_{NI} se fait par leur rapport et le calcul prévoit une transition de deuxième espèce pour des valeurs de ces paramètres telles que $T_{NA}/T_{NI} < 0.87$.

Ce critère semble s'appliquer au comportement d'un grand nombre de composés purs ou en mélange (cf. VI-3), à tel point que cette règle paraissait fort bien établie {[75]}. Mais comme de bien entendu une exception a été proposée...

VII-2 L'EXCEPTION QUI INFIRME LA REGLE

a - *ENONCE DU PROBLEME*

Cette exception vient à l'appui d'arguments théoriques de MEYER et LUBENSKY {[156]} pour qui la théorie de Mc MILLAN ne serait pas suffisante. Elle concerne le 4-n-pentyl phenyl 4-{4 cyanobenzoyloxy} benzoate, que nous baptisons simplement dibenzoate pour des raisons évidentes :



Le polymorphisme de ce composé était présenté comme tel :

$$\text{Isotrope} \rightleftarrows \text{Nématique} \rightleftarrows \text{Smectique A}^{+}$$

avec $T_{NI} = 271°C$ et $T_{NA} = 139°C$.

Le rapport $T_{NA}/T_{NI} = 0.76$ est en complet désaccord avec la théorie statistique puisque largement inférieur à la "limite tricritique" précédemment rappelée alors que la transition nématique smectique est certainement du premier ordre; ce que nous avons pu constater par nous-mêmes en étudiant la substance synthétisée au laboratoire[++]. L'entropie de transition nématique smectique, mesurée par nos soins , est déjà

[+] *La nature smectique A de cette phase fut proposée dès après la synthèse du composé* {[157]}.

[++] *Ce dont nous sommes redevables à Mme JOUSSOT - DUBIEN que nous remercions vivement.*

relativement forte : 472 m.cal.mole^{-1}K^{-1}. De plus , une discontinuité d'anisotropie magnétique est également décelable lors de ce même changement de phase(figure VII-2). Une remarque s'impose toutefois :

Si l'on compare ces résultats à ceux acquis sur le composé CBOOA dont la transition N-S_A présente un très faible caractère premier ordre, on constate :

- *que l'entropie de transition du CBOOA est beaucoup plus faible que celle du composé analysé ici :*

$$\Delta S_{CBOOA} \simeq \frac{1}{8} \Delta S_{dibenzoate}$$

- *alors que la discontinuité d'anisotropie magnétique est du même ordre (cf. figure VII-2).*

Déjà il est étonnant que, l'ordre orientationnel étant quasiment saturé, l'entropie de transition soit si élevée. Ceci semble exclure un simple couplage ordre orientationnel - ordre translationnel.

Devant ces faits, il nous a semblé prudent d'adopter la démarche suivante :

- *S'assurer tout d'abord que la transition observée s'effectuait bien entre une phase nématique et une phase smectique A (donc caractériser cette dernière).*
- *Et, seulement après avoir rempli ce préalable, tenter d'expliquer cette exception peut-être en tenant compte des propositions de MEYER et LUBENSKY.*

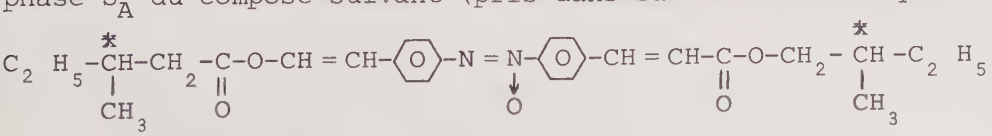
b - *ANALYSE*

- *Caractérisation de la phase smectique*

Du simple point de vue des textures cette mésophase présente une forte tendance à l'homéotropie, ce qui nous paraît rendre indubitable son caractère uniaxe. Des textures à coniques focales peuvent également s'observer. Tout ceci est compatible avec une phase S_A.

Par méthode de contact nous avons entrepris d'identifier cette phase smectique à des mésophases S_A connues dans des domaines de température comparables.

Ainsi une miscibilité totale a été obtenue avec la phase S_A du composé suivant (pris dans sa forme racémique) :



$$I \underset{168°}{\rightleftharpoons} S_A \underset{134°C}{\rightleftharpoons} S_C$$

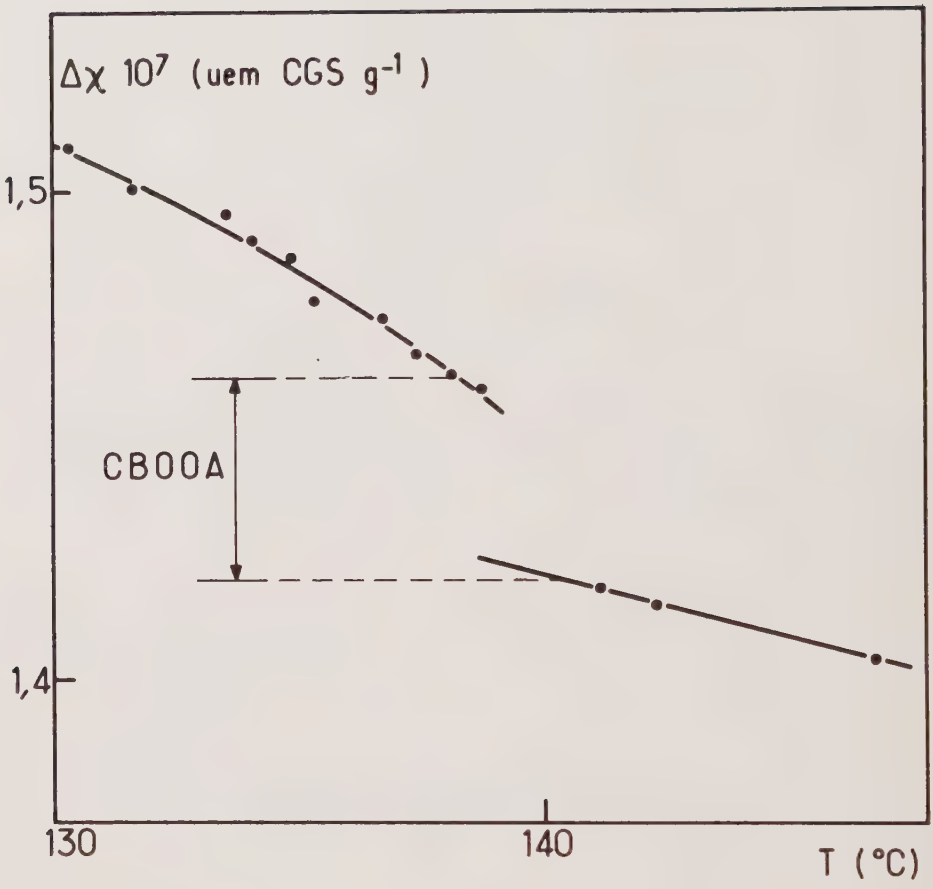


FIGURE VII-2

ainsi d'ailleurs qu'avec celle du TBBA (cf. Tableau III - 1).

Les diagrammes correspondants sont reportés respectivement sur les figures VII-3 et VII-4.

Par isomorphisme il ne fait donc aucun doute que la phase smectique du dibenzoate est du type S_A.

Enfin quelques caractéristiques de spectres de diffraction des rayons X aux petits angles, sur lesquels nous reviendrons plus loin, affirment encore la conviction qu'il s'agit bien là d'une phase smectique A. En particulier, aucun indice de structure périodique dans les couches n'apparaît.

- *Pourquoi cette exception ?*

Nous pensons avoir découvert un élément de réponse dans une étude détaillée du diagramme de phases entre "dibenzoate" et TBBA (figure VII-4). Des mélanges successifs nous ont permis de tracer de manière précise les deux branches qui encadrent le minimum qui se situe vers $x_{TBBA} = 0.12$ (figure VII-5) et ainsi de suivre l'évolution du paramètre T_{NA}/T_{NI}. De valeur 0.78 pour le dibenzoate pur, celui-ci décroît pour atteindre 0.72 à l'extremum $x = 0.12$ puis augmente à nouveau au-delà, dépassant la valeur "frontière" 0.87 (cf. figure VII-5). Les mesures d'enthalpies de transition ont été réalisées sur les mêmes mélanges[+].

Pour ceux de fraction molaire $x_{TBBA} > 0.25$, les résultats sont présentés sur la figure VII-6. Pour les rapports T_{NA}/T_{NI} élevés, il existe une chaleur latente : la transition est de premier ordre. Mais lorsque T_{NA}/T_{NI} diminue l'enthalpie décroît puis s'annule en un point où la valeur 0.875 du rapport des températures de transition dénote un comportement "classique". Au-delà dans la limite de sensibilité de l'appareil, les transitions $N-S_A$ peuvent être considérées de deuxième ordre.

Dans l'autre partie du diagramme ($x_{TBBA} < 0.25$) l'entropie évolue comme l'indique la figure VII - 7[++]. A l'approche du minimum cette grandeur décroît de façon dramatique sans toutefois s'annuler en ce point ($x_{TBBA} = 0.12$). Mais si l'on effectue des mesures enthalpiques sur des mélanges dans lesquels la fraction molaire de TBBA est encore augmentée ($0.12 < x_{TBBA} < 0.25$) on découvre sur les thermogrammes que deux transitions successives existent :

[+] *Nous disposons maintenant d'un appareil très compétitif DUPONT 990.*

[++] *Noter en particulier l'existence d'un maximum dans cette variation.*

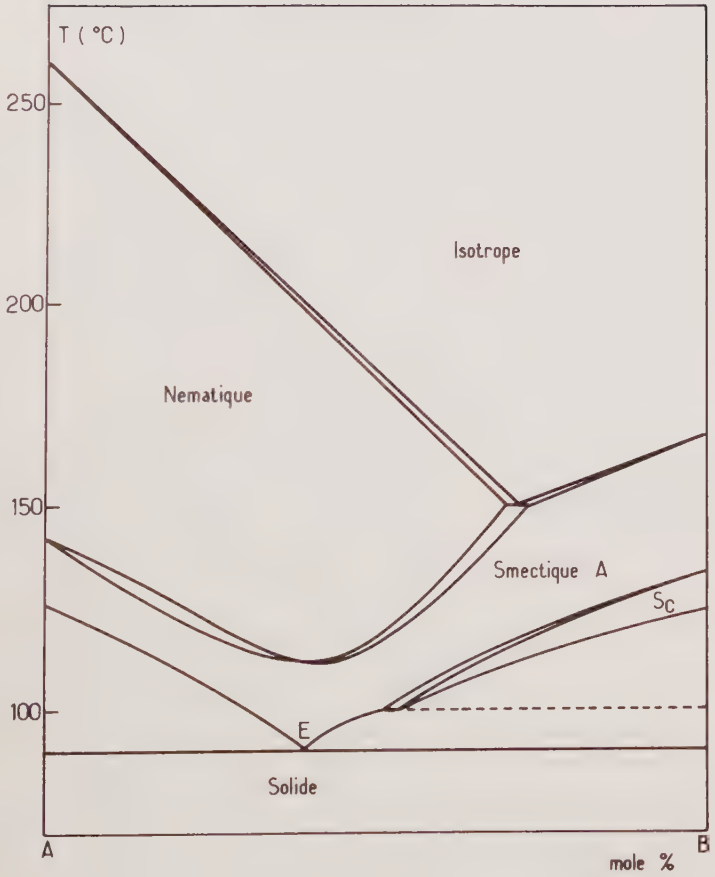


FIGURE VII-3 : Diagramme binaire isobare.
A = "dibenzoate" (Cf. VII-2-a)
B = Cf. VII-2-b.

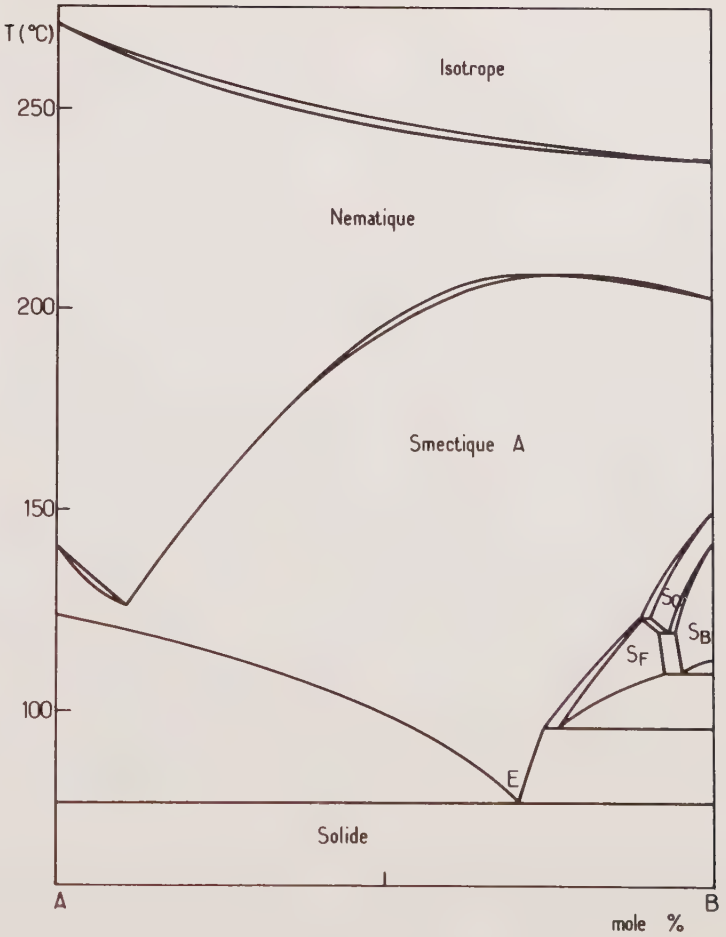


FIGURE VII-4 : Diagramme binaire isobare.
A = "dibenzoate" (Cf. VII-2-a)
B = TBBA (Cf. Tableau III - 1).

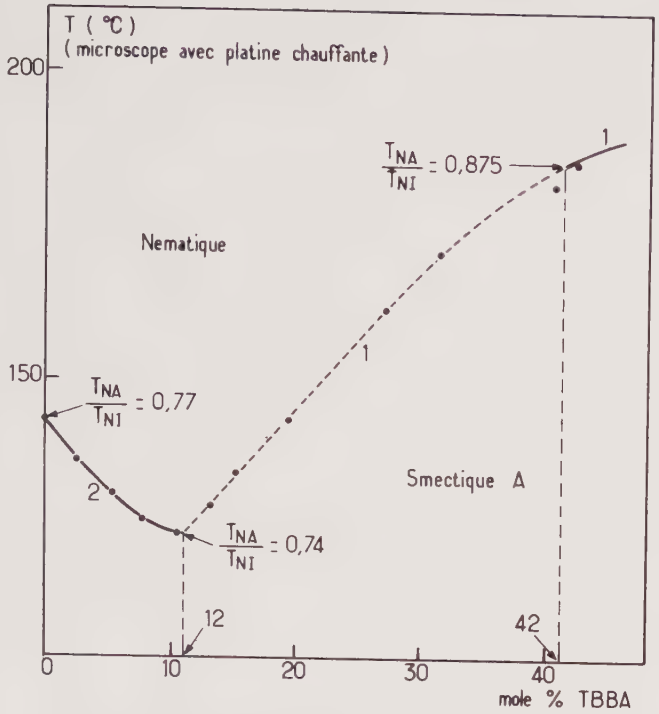


FIGURE VII-5 : Détail de la figure VII-4. T relevées au microscope.
——— : lignes de transitions de première espèce
------ : ligne de transitions de deuxième espèce.

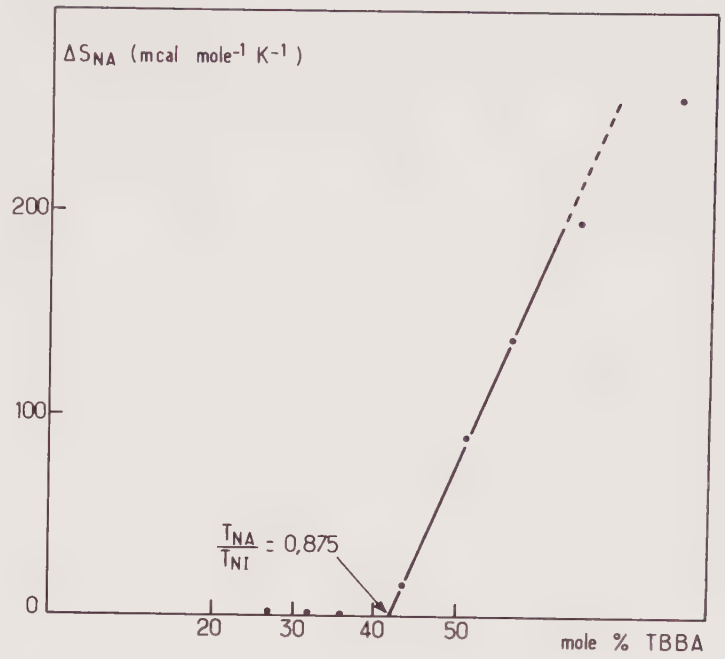


FIGURE VII-6

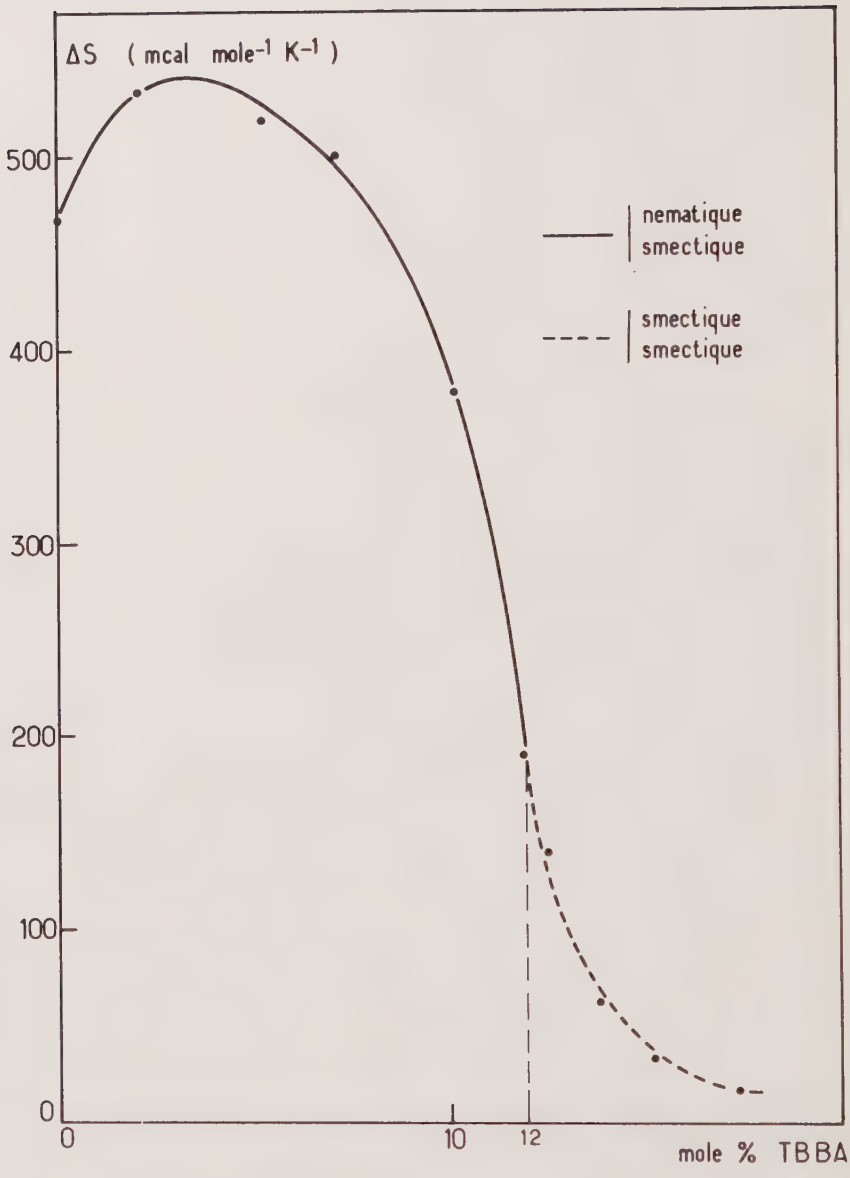

ΔS (mcal mole-1 K-1)
500
400
300
200
100
0
0
10
12
mole % TBBA
nematique
smectique
smectique
smectique

FIGURE VII-7

- *l'une, forcément nématique-smectique (N-S), dont la température d'apparition s'identifie aux observations microscopiques et dont une simple variation de chaleur spécifique signale la présence;*

- *l'autre, smectique-smectique (S-S), qui se révèle à plus basse température avec une chaleur latente mesurable dont la courbe d'évolution en fonction de la fraction molaire de TBBA (en pointillé sur la figure VII-7) semble être le prolongement de la variation d'entropie des transitions N-S pour* $x_{TBBA} < 0.12$ *(en trait plein sur la figure VII-7).*[++]

A partir de l'ensemble des thermogrammes, le diagramme de la figure VII-8 est alors tracé : on constate que si les deux branches de courbes qui encadrent le minimum sont superposables à celles déterminées par observations microscopiques, il apparaît par contre une troisième ligne de transitions faiblement du premier ordre qui ne peuvent nullement être observées par voie optique.

VII-3 CONCLUSIONS

Il s'agit donc d'interpréter les faits suivants:

On observe dans la partie du diagramme dibenzoate-TBBA décrite sur la figure VII-8 :

- *une ligne de transitions N-*S_{A_2} *dont les caractéristiques sont en bon accord avec les théories de DE GENNES et Mc MILLAN;*

- *une ligne de transitions N-*S_{A_1} *qui ne respectent pas les critères d'évolution en fonction du paramètre* T_{NA}/T_{NI} *; ces transitions sont observables par microscopie ;*

- *une ligne de transition qui correspond donc forcément à un passage* $S_{A_2} \rightarrow S_{A_1}$ *impossible à détecter de visu.*

Un tel comportement peut peut-être s'expliquer si l'on considère que des molécules dotées d'une "tête" fortement dipolaire (groupe cyano) et d'une "queue" alkyl semblent former des couches "bimoléculaires" en phase S_A {[158]}. En fait, les clichés de diffraction des rayons X{[159]} confirment une telle organisation[+] dans la phase S_A du dibenzoate = deux anneaux

---

[+] *Meilleure, voire différente de celle de l'octyloxycyanobiphenyl (8OCB) de la référence* {[158]}.

[++] *La faible largeur des pics enthalpiques (1 à 2°C) semble exclure toute intervention d'un processus classique de dimérisation.*

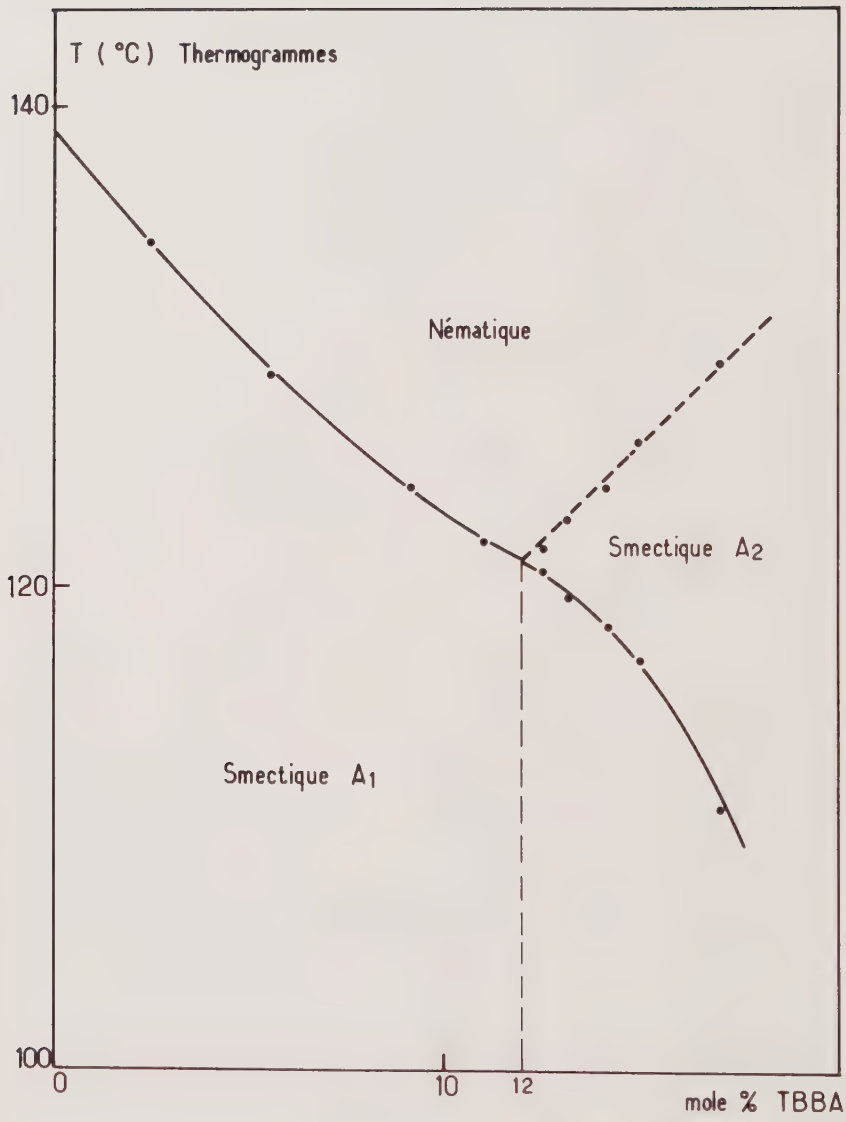


FIGURE VII-8 : Détail du diagramme binaire "dibenzoate" - TBBA.
T relevées sur les thermogrammes.
——— = lignes de transitions de première espèce.
----- = ligne de transition de deuxième espèce.

distincts apparaissent nettement même sur des diagrammes de poudres ; de plus, la distance interplanaire que l'on peut évaluer à partir de ceux-ci paraît proche du double de la longueur de la molécule. Le TBBA par contre présente en phase S_A une structure à couches monomoléculaires {[36]}. Ainsi la transition $S_{A_2} \rightarrow S_{A_1}$ correspondrait à la transformation d'un smectique dont les caractéristiques seraient compatibles avec celles de la phase S_A du TBBA (tendance à la monomolécularité des couches) en un smectique A qui présente les couches nettement bimoléculaires du dibenzoate pur. Ce point de vue semble confirmé par l'augmentation de 1 angström de la distance interplanaire{[159]} lorsque l'on passe de la phase S_{A_2} à la phase S_{A_1} (en outre ceci exclut toute possibilité d'inclinaison des molécules dans la phase basse température et donc un caractère S_C qui aurait pu éventuellement nous échapper). En définitive, il semble qu'il est nécessaire de définir différents types de smectiques A[+] et que les théories doivent prendre sérieusement en compte des effets dus à la bimolécularité. Une séduisante tentative dans ce sens nous permet de proposer immédiatement une analyse théorique plausible.

VII-4 UNE POSSIBLE INTERPRETATION

Du point de vue théorique, nous avions rappelé (cf. VII-1) que le paramètre d'ordre smectique considéré était le premier terme du développement en série de Fourier de la fonction périodique représentant la densité dans une direction perpendiculaire aux couches. Si l'on tient compte de nos observations expérimentales (dibenzoate = couches bimoléculaires, TBBA= couches monomoléculaires), une adaptation de la proposition de MEYER et LUBENSKY selon laquelle il faut tenir compte des harmoniques d'ordre supérieur semble tout à fait justifiée. A partir de ces considérations J. PROST a développé{[161]} une théorie de LANDAU de la transition nématique-smectique A dont nous allons décrire quelques aspects essentiels.

Le développement de l'énergie libre de la phase smectique inclut donc maintenant le fondamental et le premier harmonique ainsi qu'un terme de couplage entre ceux-ci :

$$F = \frac{A_1}{2} |\Psi_1|^2 + \frac{B_1}{4} |\Psi_1|^4 + \frac{A_2}{2} |\Psi_2|^2 + \frac{B_2}{4} |\Psi_2|^4 + \lambda |\Psi_1|^2 |\Psi_2|$$

[+] *La révélation expérimentale de transitions $S_A - S_A$ a déjà été suggérée {[160]} mais dans une optique toute différente de celle de notre étude. Toutefois après avoir nous-mêmes effectué les observations décrites dans la référence {[160]}, il nous semble que les transitions concernées seraient plutôt de type S_A-S_B.*

Remarques :

Les termes d'ordre supérieur à 4 sont exclus.

Ψ_1 et Ψ_2 sont de la forme :

$$\Psi_1 = \rho_1 \, e^{iq_o z} \qquad \Psi_2 = \rho_2 \, e^{i2q_o z}$$

Le terme de couplage retenu est en fait le plus simple qui soit indépendant de z, donc du choix de l'origine.

On peut donc écrire :

$$F = \frac{A_1}{2} \rho_1^2 + \frac{B_1}{4} \rho_1^4 + \frac{A_2}{2} \rho_2^2 + \frac{B_2}{2} \rho_2^4 + \lambda \, \rho_1^2 \qquad [2]$$

Une expression plus commode s'obtient si l'on opère le changement de variable :

$$\rho_1 = - \frac{2\lambda}{B_1} \rho_1' \qquad \rho_2 = - \frac{2\lambda}{B_2} \rho_2'$$

$$A_1 = \frac{2\lambda^2}{B_1} A_1' \qquad A_2 = \frac{2\lambda^2}{B_2} A_2'$$

et si l'on égale B_1 et B_2 : $B_1 = B_2 = B > 0$ [2] s'écrit alors

$$\frac{B_3}{4\lambda^4} F = f = \left\{ A_1' \rho_1'^2 + \rho_1'^4 + A_2' \rho_2' + \rho_2'^4 - 2 \rho_1'^2 \rho_2' \right\}$$

ρ_1' et ρ_2' sont des variables indépendantes, ce qui nous permet de minimiser successivement f :

- par rapport à ρ_1'

$$\frac{\partial f}{\partial \rho_1'} = 2 \rho_1' (A_1' + 2 \rho_1'^2 - 2 \rho_2')$$

$$\frac{\partial F}{\partial \rho_1'} = 0$$

a) $\rho_1' = 0$

$$f(\rho_2') = A_2' \rho_2'^2 + \rho_2'^4$$

que l'on minimise par rapport à ρ_2'

$$\frac{\partial f(\rho_2')}{\partial \rho_2'} = 2\ \rho_2'\ (A_2' + 2\ \rho_2')$$

$$\frac{\partial f(\rho_2')}{\partial \rho_2'} = 0$$

$$-\ \rho_2' = 0 \quad \text{ou} \quad \rho_2' = -\ \frac{A_2'}{2}$$

b) $\rho_1'^2 = \rho_2' - \frac{A_1'}{2}$

$$f\ (\rho_2') = -\ \frac{A_1'^2}{4} + A_1'\ \rho_2' + \rho_2'^2 (A_2' - 1) + \rho_2'^4$$

$$\frac{\partial f(\rho_2')}{\partial \rho_2'} = A_1' + 2(A_2' - 1)\ \rho_2' + 4\ \rho_2'^3$$

$\frac{\partial f(\rho_2')}{\partial \rho_2'} = 0$ présente selon les valeurs des divers coefficients une ou plusieurs racines réelles mais $\rho_2' = 0$ ne peut en être solution.

Une énergie libre de la forme considérée définit donc trois phases possibles :

- *une phase $\rho_1 = 0 \quad \rho_2 = 0$ $(\rho_1' = \rho_2' = 0)$ qui correspond bien sûr à la phase nématique.*
- *une phase $\rho_1 = 0 \quad \rho_2 \neq 0$ $(\rho_1' = 0\ \rho_2' \neq 0)$ qui correspond à une phase smectique A_2 née de la condensation du premier harmonique seul (phase à couches monomoléculaires).*
- *une phase $\rho_1 \neq 0 \quad \rho_2 \neq 0$ $(\rho_1' \neq 0\ \rho_2' \neq 0)$ qui correspond à une phase smectique A_1 où la condensation du fondamental entraîne celle de l'harmonique (phase à couches bimoléculaires).*

On peut donc associer à ces résultats un diagramme de phases théorique qui se partage en trois domaines : nématique, smectique A_1, smectique A_2. La figure (VII-9) découle des travaux de J. PROST. Etant donné les significations des lignes en pointillés (transitions de deuxième ordre) et en trait plein (transitions de premier ordre), plusieurs remarques s'imposent :

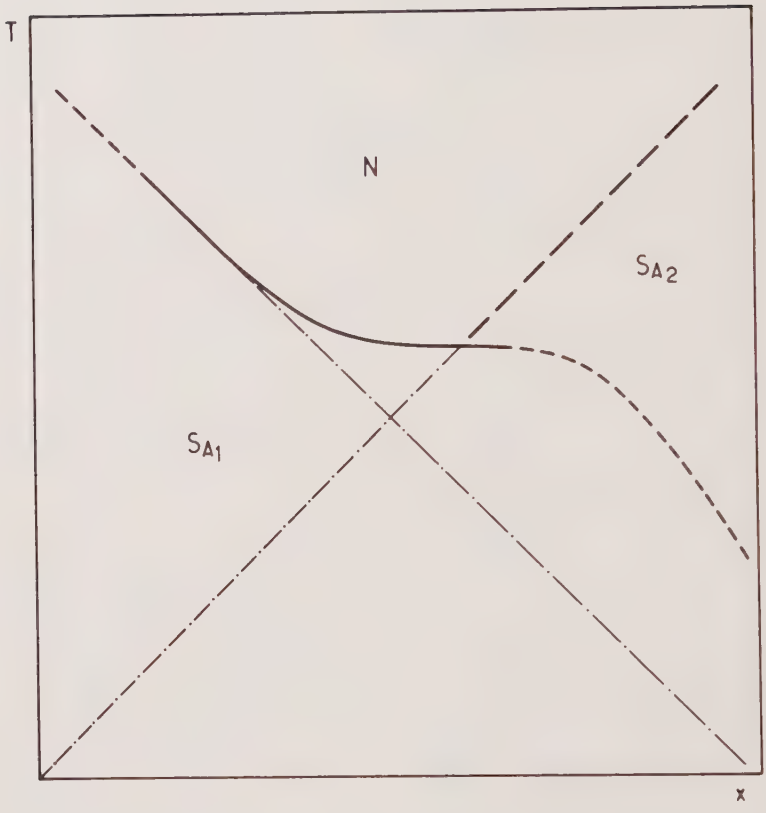


FIGURE VII-9 : Diagramme théorique isobare (x, T) d'après la référence [1e].

——— = lignes de transitions de première espèce.

------ = lignes de transitions de deuxième espèce.

Tout d'abord au sujet de la transition nématique-smectique A_1, ou smectique à "couches bimoléculaires" :

De ce côté du diagramme ρ_2 est petit. Le terme en ρ_2^4 est donc négligeable, ce qui permet de minimiser F par rapport à ρ_2 :

$$\frac{\partial F}{\partial \rho_2} = A_2 \rho_2 + \lambda \rho_1^2 = 0$$

D'où :
$$\rho_2 = - \frac{\lambda \rho_1^2}{A_2}$$

et
$$F = \frac{A_1}{2} \rho_1^2 + \frac{\rho_1^4}{4} \{B_1 - \frac{2\lambda^2}{A_2}\}$$

On voit donc que le couplage entraîne une renormalisation du coefficient $B_1 = \tilde{B}_1 = B_1 - 2\lambda^2/A_2$.

$$F = \frac{A_1}{2} \rho_1^2 + \frac{\tilde{B}_1}{4} \rho_1^4$$

Ceci conduit à prévoir, sans l'intervention d'un couplage avec l'ordre nématique, des transitions de première espèce entre phase nématique et phase smectique de type A_1.

En effet, à la transition :

$A_2 \sim (T_1 - T_2)$ T_1 = température de condensation du fondamental.

T_2 = température de condensation de l'harmonique.

Or, si $T_2 = T_1$ alors A_2 est petit et le terme $\tilde{B}_1$ peut devenir négatif, d'où une transition de premier ordre.

Donc le couplage entre harmonique et fondamental explique bien des transitions nématique-smectique A_1 de première espèce, résultats déjà acquis par MEYER et LUBENSKY.

De l'autre côté du diagramme par contre , ρ_1 est nul et l'on retrouve une expression classique de l'énergie:

$$F = \frac{A_2}{2} \rho_2 + \frac{B_2}{4} \rho_2^4$$

à laquelle il suffit d'adjoindre le terme de couplage avec le paramètre d'ordre nématique pour rejoindre les conclusions des théories de DE GENNES et Mc MILLAN.

Enfin, bien sûr, c'est là que réside le principal intérêt, l'expression de l'énergie libre considérée prévoit

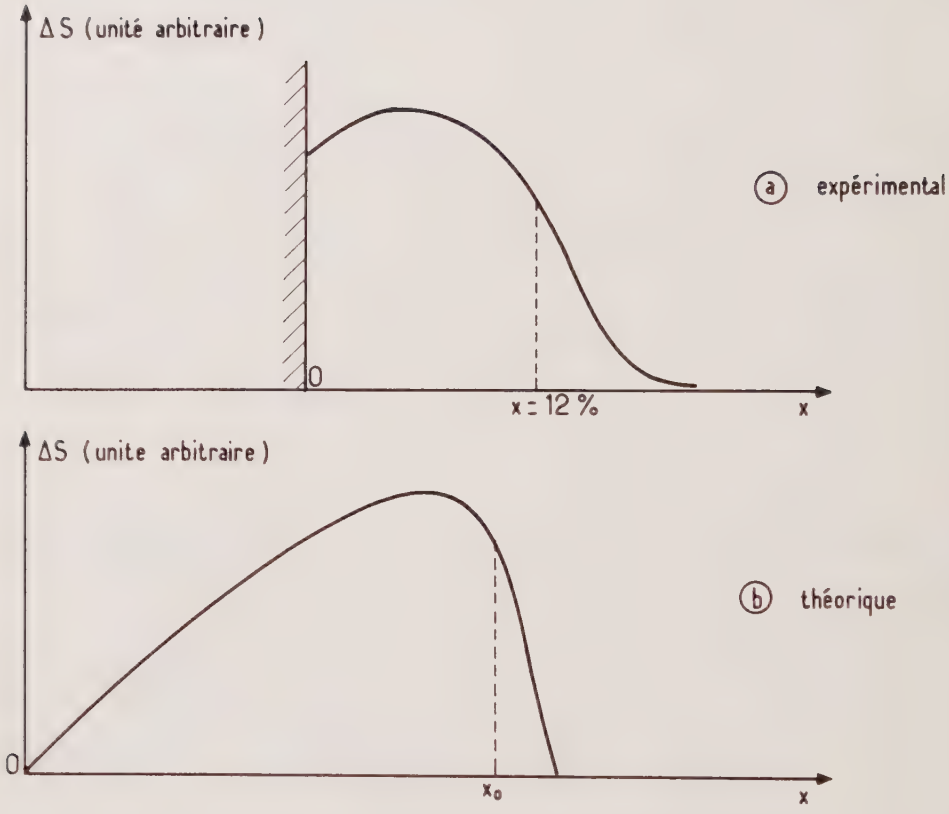


FIGURE VII-10

l'existence de transitions $S_{A_1} \rightarrow S_{A_2}$.

Il faut enfin noter la bonne concordance topologique entre diagramme théorique et diagramme expérimental.

Si l'on demeure dans le domaine des comparaisons favorables, on peut également considérer la courbe théorique de variation des entropies de transition ($\Delta S = \partial F/\partial T$) (fig. VII-10) avec la courbe expérimentale (fig. VII-7). On constate en particulier l'existence du maximum dans chacun de ces deux graphes.

A l'issue de ce survol rapide de cette théorie , il semble que les résultats expérimentaux soient qualitativement en très bon accord et que les arguments proposés suffisent pour décrire ces phases et ces transitions nouvelles. Une ambiguité importante demeure cependant lorsqu'on considère les données, assez fragmentaires il est vrai, de la diffraction des rayons X. Si l'on imagine en effet la transition $S_{A_1} \rightarrow S_{A_2}$ comme un simple passage d'une structure où fondamental et harmonique sont couplés à une structure où seul demeure l'harmonique, alors le spectre à deux pics en phase S_{A_1} devrait se réduire à un pic en phase S_{A_2}. Apparemment la structure à deux pics est conservée en phase S_{A_2}. Une possible explication implique une complication de l'interprétation en tenant compte d'une certaine incommensurabilité des vecteurs d'ondes respectifs des phases S_{A_1} et S_{A_2} des composés purs ... mais il n'est pas non plus interdit que d'autres hypothèses puissent décrire le diagramme expérimental que nous avons présenté.

VII-5 CONCLUSION

Mettre en évidence une nouvelle transition dans les cristaux liquides n'est déjà pas monnaie courante.Mais il est aussi très satisfaisant de constater que ce travail expérimental peut susciter des développements théoriques. Ainsi les propositions de J. PROST constituent-elles une première tentative d'analyse concordante à première vue mais qui nécessite peut-être quelques remaniements que ne manqueront pas d'y apporter d'autres théoriciens s'ils y trouvent quelque intérêt.

Pour notre part, il nous semble bon de poursuivre l'étude physico-chimique et structurale de tels systèmes,d'autant plus qu'il s'agit de manipuler des molécules à trois cycles aromatiques qui semblent offrir à l'expérience certains phénomènes qui, soit, n'ont pas été relatés, soit sont difficilement mis en évidence par les très nombreux travaux exploitant des molécules à deux cycles aromatiques. Mais ce sera la thèse d'un(e) autre qui décrira les prolongements de ces objectifs.

Bibliographie

1 - KOFFLER L. et A., Thermo-Mikro-Methoden 2. Kennzeichnung Organischer Stoffe und Stoffgemische, Verlag Chemie, Weinheim (1954).

2 - FRIEDEL G., Ann. Phys. 18, 273 (1922).

3 - SACKMANN H., DEMUS D., Mol. Cryst. 2, 81(1966).

4 - DEMUS D., KUNICKE G., NEELSEN J., SACKMANN H., Z. Naturforsch. 23a, 84 (1968).

5 - DIELE S., BRAND P., SACKMANN H., Mol. Cryst. Liq. Cryst. 16, 105 (1972).

6 - DEMUS D., KOLZ K.H., SACKMANN H., Z. Phys. Chem.(Leipzig) 252, 93 (1973).

7 - DEMUS D., DIELE S., KLAPPERSTÜCK H., LINK V., ZASCHKE H., Mol. Cryst. Liq. Cryst. 15, 161 (1971).

8 - LECLERCQ M., BILLARD J., JACQUES J.,C.R. Acad. Sci.(Paris) C 266, 654 (1968).

9 - URBACH W.Z., BILLARD J., C.R. Acad. Sci. (Paris) B 274, 1287 (1972).

10 - FRIEDEL G., GRANDJEAN F., Bull. Soc. Franc. Miner.-Crist. 33, 192 (1910).

11 - ARORA S.L., FERGASON J.L., SAUPE A., Mol. Cryst. 10, 243 (1970).

12 - SACKMANN H., DEMUS D., Mol. Cryst. Liq. Cryst. 21, 239 (1973).

13 - RICHTER L., DEMUS D., SACKMANN H., J. Phys. Coll. C3, 37, C3-41 (1976).

14 - COATES D., GRAY G.W., J. Phys. Coll. C1, 36,C1-365(1975).

15 - LEADBETTER A.J., GAUGHAN J.P., KELLY B., GRAY G.W., GOODBY J., 7ème Congrès International sur les Cristaux Liquides, Bordeaux (1978) - J. Phys. à paraître.

16 - LUZ Z., MEIBOOM S., J. Chem. Phys. 59, 275 (1973).

17 - WISE R.A., SMITH D.H., DOANE J.W., Phys. Rev. A 7 , 1366 (1973).

18 - LUZ Z., HEWITT R.C., MEIBOOM S.L., J. Chem. Phys. 61, 1758 (1974).

19 - SELIGER J., OSREDKAR R., ZAGAR V., BLINC R. , Phys. Rev. Lett. 38, 411 (1977).

20 - HERVET H., VOLINO F., DIANOUX A.J., LECHNER R.E., J. Phys. (Lett.) 35, L-151 (1974).

21 - HERVET H., VOLINO F., DIANOUX A.J., LECHNER R.E. , Phys. Rev. Lett. 34, 451 (1975).

22 - LEADBETTER A.J., RICHARDSON R.M., CARLILE C.J., J. Phys. Coll. C3, 37, C3-65 (1976).

23 - VOLINO F., DIANOUX A.J., Phys. Rev. Lett. 39, 763 (1977).

24 - HERRMANN K., Z. Kristallogr. Abt A92, 49 (1935).

25 - CHISTYAKOV I.G., SCHABISCHEV L.S., JARENOV R.I., GUSAKOVA L.A., Mol. Cryst. Liq. Cryst. 7, 279 (1969).

26 - DE VRIES A., Mol. Cryst. Liq. Cryst. 10, 219 (1970).

27 - DE VRIES A., Mol. Cryst. Liq. Cryst. 11, 361 (1970).

28 - DIELE S., BRAND P., SACKMANN H., Mol. Cryst. Liq. Cryst. 16, 105 (1972).

29 - DE JEU W.H., DE POORTER J.A., Phys. Lett. 61A, 114 (1977).

30 - LEADBETTER A.J., WRIGHTON P.G., 7ème Conférence Internationale sur les Cristaux Liquides, Bordeaux 1978 - J. Phys. à paraître.

31 - DE VRIES A., J. Phys. (Lett.) 35, L-139 (1974).

32 - DE VRIES A., V^{th} International Liquid Crystal Conference-Stockholm 1974.

33 - LEVELUT A.M., LAMBERT M., C.R. Acad. Sci. (Paris) 272 B, 1018 (1971).

34 - LEVELUT A.M., DOUCET J., LAMBERT M., J. Phys. 35 , 773 (1974).

35 - LEVELUT A.M., J. Phys. Coll. C3, 37 , C3-51 (1976).

36 - DOUCET J., LEVELUT A.M., LAMBERT M., Mol. Cryst. Liq. Cryst. 24, 317 (1973).

37 - DOUCET J., LEVELUT A.M., LAMBERT M., Phys. Rev. Lett. 32, 301 (1974).

38 - DE VRIES A., J. Phys.(Lett.) 35, L-157 (1974).

39 - DE VRIES A., J. Chem. Phys. 61, 2367 (1974).

40 - DIELE S., BRAND P., SACKMANN H., Mol. Cryst. Liq. Cryst. 17, 163 (1972).

41 - DOUCET J., LEVELUT A.M., LAMBERT M., LIEBERT L., STRZELECKI L., J. Phys. Coll. C1, 36, C1-13 (1975).

42 - DE VRIES A., FISHEL D.L., Mol. Cryst. Liq. Cryst. 16, 311 (1972).

43 - DEMUS D., Flussige Kristalle in Tabellen, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1974.

44 - URBACH W.Z., BILLARD J., "Polymorphism of smectic phases", IVth International Liquid Crystal Conference, Kent (1972).

45 - URBACH W., Thèse, Université Paris VI (1973).

46 - SAKAGAMI S., TAKASE A., NAKAMIZO H., Mol. Cryst. Liq. Cryst. 36, 261 (1976).

47 - DOUCET J., LEVELUT A.M., J. Phys., 38, 1163 (1978).

48 - BILLARD J., C.R. Acad. Sci. (Paris) 280 B , 573 (1975).

49 - GRAY G.W., Conférence Européenne sur les phases smectiques et lyotropes, Madonna di Campiglio (1978).

50 - DEMUS D., Communication privée aux auteurs de la référence (47).

51 - WULF A., J. Chem. Phys. 63, 1564 (1975).

52 - GELERINTER E., FRYBURG G.C., Appl. Phys. Lett. 18 , 84 (1971).

53 - LUCKHURST G.R., PTAK M., SANSON A., J. Chem. Soc., Faraday Trans. II 69, 1752 (1973).

54 - POLDY F., DVOLAITSKY M., TAUPIN C., J. Phys., Coll. C1, 36, C1-27 (1975).

55 - MEIROVITCH E., LUZ Z., Mol. Phys. 30 , 1589 (1975).

56 - GELERINTER E., FLICK C., Chem. Phys. Lett. 44, 300(1976).

57 - DVOLAITSKY M., POLDY F., TAUPIN C., Phys. Lett. 45A, 454 (1973).

58 - SY D., PTAK M., J. Phys., 35, 517 (1974).

59 - SY D., PTAK M., Mol. Cryst. Liq. Cryst., 39 , 53 (1977).

60 - DVOLAITSKY M., BILLARD J., POLDY F., Tetrahedron , 32 , 1835 (1976).

61 - AMER N.M., SHEN Y.R., Solid State Commun. 12, 263(1973).

62 - SHEN JEN, CLARK N.A., PERSHAN P.S., J. Chem. Phys. 66, 10 (1977).

63 - SCHNUR J.M., FONTANA M.P., J. Phys. (Lett.)35,L-53(1974).

64 - FONTANA M.P., BINI S., Phys. Rev. A14, 1555 (1976).

65 - LEFEVRE M., MARTINAND J.L., DURAND G., VEYSSIE H., C.R. Acad. Sci. (Paris) 273 B , 403 (1971).

66 - DE JEU W.H., Solid State Commun. 13, 1521 (1973).

67 - HANSON E.G., SHEN Y.R., Mol. Cryst. Liq. Cryst. 36, 193 (1976).

68 - MARTIN B., Thèse, Université de Bordeaux I (1977).

69 - DE JEU W.H., GOOSSENS W.J.A., J. Chem. Phys. 61, 1985 (1974).

70 - DE JEU W.H., LATHOUWERS T.W., BORDEWIJK P., Phys. Rev. Lett. 32, 40 (1974).

71 - TORZA S., CLADIS P.E., Phys. Rev. Lett. 32, 1406 (1974).

72 - GUILLON D., MATHIS A., SKOULIOS A., J. Phys. 36 , 695 (1975).

73 - GUILLON D., SKOULIOS A.
a) Mol. Cryst. Liq. Cryst. 39, 139 (1977).
b) Mol. Cryst. Liq. Cryst. 39, 183 (1977).
c) Mol. Cryst. Liq. Cryst. à paraître.

74 - HARDOUIN F., ACHARD M.F., SIGAUD G., GASPAROUX H. , Mol. Cryst. Liq. Cryst. 39, 241 (1977).

75 - HARDOUIN F., Thèse, Université de Bordeaux I (1978).

76 - REGAYA B., Thèse, Université de Bordeaux I (1971).

77 - SIGAUD G., Thèse, Université de Bordeaux I (1974).

78 - HARDOUIN F., ACHARD M.F., GASPAROUX H., C.R. Acad. Sci. (Paris) 277 C , 551 (1973).

79 - GASPAROUX H., HARDOUIN F., ACHARD M.F., Pramana, Suppl.1, 215 (1975).

80 - SMITH G.W., GARDLUND Z.G., J. Chem.Phys. 59, 3214(1973).

81 - GOODBY J.W., GRAY G.W., J. Phys. Coll. C3 , 37 , C3 - 17 (1976).

82 - DE VRIES A., J. Phys. Coll. C1, 36, C1-1 (1975).

83 - ALBEN R., J. Chem. Phys., 59, 4299 (1973).

84 - SHIH C.H., ALBEN R., J. Chem. Phys., 57, 3055(1972).

85 - FLORY P.J., J. Chem. Phys., 12, 425 (1944).
Proc. R. Soc. A234, 60 (1950).
Proc. R. Soc. A234, 73 (1950).

86 - DEKOCK A.C., Z. Phys. Chem. A48, 129 (1904).

87 - MAIER W., SAUPE A., Z. Naturforsch, 13 A , 564 (1958);
14 A , 882 (1959);
15 A , 287 (1960).

88 - DE GENNES P.G., The Physics of Liquid Crystals, § 2.2.2., Clarendon Press Oxford (1974).

89 - MARTIRE D.E., OWEIMREEN G.A., AGREN G.I., RYAN S.G., PETERSON H.T., J. Chem. Phys. 64, 1456 (1976).

90 - CLADIS P.E., RAULT J., BURGER J.P., Mol.Cryst.Liq.Cryst. 13, 1 (1971).

91 - SHAYA S.A., YU H., J. Phys. (France) Coll. C1, 36, C1-59 (1975).

92 - DAVE J.S., DEWAR M.J.S., J. Chem. Soc. , 4 , 4616(1954);
4 , 4305(1955).

93 - PETERSON H.T., MARTIRE D., COTTER M.A.,J. Chem. Phys.61, 3547 (1974).

94 - KRONBERG B., PATTERSON D., J. Chem. Soc.,72,1686 (1976).

95 - KRONBERG B., BASSIGNANA I., PATTERSON D., J. Chem. Phys. 82, 1719 (1978).

96 - PARK J.W., BAK C.S., LABES M.M., J. Am. Chem. Soc. 97, 4398 (1975).

97 - OH C.S., Mol. Cryst. Liq. Cryst. Proceedings 6th Int.Liq. Cryst. Conf. KENT (OHIO) (1976) ; 42 , 1011 (1977).

98 - SIGAUD G., ACHARD M.F., HARDOUIN F., GASPAROUX H., Chem. Phys. Lett. 48, 122 (1977).

99 - PARK J.W., LABES M.M., Mol. Cryst. Liq. Cryst.34(Lett.), 147 (1977).

100- DOMON M., Thèse, Université des Sciences et Techniques Lille (1973).

101- LYDON J.E., COAKLEY C.J., J. Phys. Coll. C1, 36 ,C1-45 (1975).

102- VAINSHTEIN B.K., CHISTYAKOV I.G., MAIDACHENKO G.G.,GUSAKOVA L.A., BELILOVSKII V.D., CHAIKOVSKII V.M., VISTIN L.K., CHUMAKOVA S.P., Proc. Acad. Sci. USSR, 220,154(1975).

70 - DE JEU W.H., LATHOUWERS T.W., BORDEWIJK P., Phys. Rev. Lett. 32, 40 (1974).

71 - TORZA S., CLADIS P.E., Phys. Rev. Lett. 32, 1406 (1974).

72 - GUILLON D., MATHIS A., SKOULIOS A., J. Phys. 36 , 695 (1975).

73 - GUILLON D., SKOULIOS A.
a) Mol. Cryst. Liq. Cryst. 39, 139 (1977).
b) Mol. Cryst. Liq. Cryst. 39, 183 (1977).
c) Mol. Cryst. Liq. Cryst. à paraître.

74 - HARDOUIN F., ACHARD M.F., SIGAUD G., GASPAROUX H. , Mol. Cryst. Liq. Cryst. 39, 241 (1977).

75 - HARDOUIN F., Thèse, Université de Bordeaux I (1978).

76 - REGAYA B., Thèse, Université de Bordeaux I (1971).

77 - SIGAUD G., Thèse, Université de Bordeaux I (1974).

78 - HARDOUIN F., ACHARD M.F., GASPAROUX H., C.R. Acad. Sci. (Paris) 277 C , 551 (1973).

79 - GASPAROUX H., HARDOUIN F., ACHARD M.F., Pramana, Suppl.1, 215 (1975).

80 - SMITH G.W., GARDLUND Z.G., J. Chem.Phys. 59, 3214(1973).

81 - GOODBY J.W., GRAY G.W., J. Phys. Coll. C3 , 37 , C3 - 17 (1976).

82 - DE VRIES A., J. Phys. Coll. C1, 36, C1-1 (1975).

83 - ALBEN R., J. Chem. Phys., 59, 4299 (1973).

84 - SHIH C.H., ALBEN R., J. Chem. Phys., 57, 3055(1972).

85 - FLORY P.J., J. Chem. Phys., 12, 425 (1944).
Proc. R. Soc. A234, 60 (1950).
Proc. R. Soc. A234, 73 (1950).

86 - DEKOCK A.C., Z. Phys. Chem. A48, 129 (1904).

87 - MAIER W., SAUPE A., Z. Naturforsch, 13 A , 564 (1958);
14 A , 882 (1959);
15 A , 287 (1960).

88 - DE GENNES P.G., The Physics of Liquid Crystals, § 2.2.2., Clarendon Press Oxford (1974).

89 - MARTIRE D.E., OWEIMREEN G.A., AGREN G.I., RYAN S.G., PETERSON H.T., J. Chem. Phys. 64, 1456 (1976).

90 - CLADIS P.E., RAULT J., BURGER J.P., Mol.Cryst.Liq.Cryst. 13, 1 (1971).

91 - SHAYA S.A., YU H., J. Phys. (France) Coll. C1, 36, C1-59 (1975).

92 - DAVE J.S., DEWAR M.J.S., J. Chem. Soc. , 4 , 4616(1954);
4 , 4305(1955).

93 - PETERSON H.T., MARTIRE D., COTTER M.A.,J. Chem. Phys.61, 3547 (1974).

94 - KRONBERG B., PATTERSON D., J. Chem. Soc.,72,1686 (1976).

95 - KRONBERG B., BASSIGNANA I., PATTERSON D., J. Chem. Phys. 82, 1719 (1978).

96 - PARK J.W., BAK C.S., LABES M.M., J. Am. Chem. Soc. 97, 4398 (1975).

97 - OH C.S., Mol. Cryst. Liq. Cryst. Proceedings 6th Int.Liq. Cryst. Conf. KENT (OHIO) (1976) ; 42 , 1011 (1977).

98 - SIGAUD G., ACHARD M.F., HARDOUIN F., GASPAROUX H., Chem. Phys. Lett. 48, 122 (1977).

99 - PARK J.W., LABES M.M., Mol. Cryst. Liq. Cryst.34(Lett.), 147 (1977).

100- DOMON M., Thèse, Université des Sciences et Techniques Lille (1973).

101- LYDON J.E., COAKLEY C.J., J. Phys. Coll. C1, 36 ,C1-45 (1975).

102- VAINSHTEIN B.K., CHISTYAKOV I.G., MAIDACHENKO G.G.,GUSAKOVA L.A., BELILOVSKII V.D., CHAIKOVSKII V.M., VISTIN L.K., CHUMAKOVA S.P., Proc. Acad. Sci. USSR, 220,154(1975).

103 - BOCK M., HEPPKE G., RICHTER E.J.,SCHNEIDER F., 6th Int. Liq. Cryst. Conf. KENT (OHIO) (1976).

104 - HEPPKE G., RICHTER E.J.,Z.Naturforsch. 33 A, 185 (1978).

105 - DE JEU W.H., CLAASSEN W.A.P., J. Chem. Phys. 68 ,102 (1978).

106 - KRONBERG B., GILSON D.F.R., PATTERSON D., J. Chem. Soc. 72, 1673 (1976).

107 - CHANDRASEKHAR S., SADASHIVA B.K., SURESH K.A., Pramana 9, 471 (1977).

108 - NGUYEN H.T., DUBOIS J.C., MALTHETE J., DESTRADE C.,C.R. Acad. Sci. Paris, 286C, 463 (1978).

109 - BILLARD J., DUBOIS J.C., NGUYEN H.T., ZANN A., Nouveau J. de Chimie à paraître.

110 - LEVELUT A.M., à paraître (1979).

111 - BRAZOVSKII S.A., DMITRIEV S.G., Sov. Phys. JETP 42, 497 (1976).

112 - LEHMAN O., Z. Phys. Chem. 56, 750 (1906).

113 - FRIEDEL G., Ann. Phys. 18, 273 (1922).

114 - GRAY, G.W., J. Chem. Soc. 3733 (1956).

115 - SAUPE A., Mol. Cryst. Liq. Cryst. 7, 127 (1969).

116 - PRICE F.P., WENDORFF J.M., J. Phys.Chem. 75,2839(1971).

117 - CHISTYAKOV I.G., GUSAKOVA L.A.,Kristallographiya 14,153 (1969).

118 - COATES D., HARRISON K.J., GRAY J.W., Mol. Cryst. Liq. Cryst. 22, 99 (1973).

119 - ARNOLD H., ROEDIGER P., Z. Phys. Chem. 239, 283 (1968).

120 - ARMITAGE D., PRICE F.P., J. Phys. Coll. C1, 36, C1-133 (1975).

121 - SIGAUD G., Mol. Cryst. Liq. Cryst. 41 (Lett.) (1978).

[123] - DE GENNES P.G., The Physics of Liquid Crystals, Clarendon Press Oxford, 378 (1974).

[124] - DEMUS D., Flüssige kristalle in Tabellen (Cf. réf. 48).

[125] - DEMUS D., Flüssige Kristalle in Tabellen (Cf. réf. 48).

[126] - GRIFFITHS R.B., J. Chem. Phys. 60, 195 (1974).

GRIFFITHS R.B., Physica 73, 174 (1974).

[127] - TOULOUSE G., PFEUTY P., "Introduction au groupe de renormalisation et à ses applications", Presses Universitaires de Grenoble (1975).

[128] - Mc MILLAN W.L., Phys. Rev. A4, 1238 (1971).

[129] - DE GENNES P.G., Solid State Commun., 10, 753 (1972).

[130] - Mc MILLAN W.L., Phys. Rev. A6, 936 (1972).

[131] - AIZEN E., Solid State Commun. 15, 945 (1974).

[132] - Mc KEE T.J., Mc COLL J.R., Phys. Rev. Lett. 34, 1076 (1975).

[133] - JOHNSON D.L., MAZE C., STEPHENS P., REYNOLDS R., Phys. Rev. Lett. 34, 1143 (1975).

[134] - BABOUIN F., SIGAUD G., ACHARD M.F., GASPAROUX H., Solid State Commun., 22, 343 (1977).

[135] - DE GENNES P.G., Mol. Cryst. Liq. Cryst., 21, 49 (1973).

[136] - SWIFT J., Phys. Rev. A14, 2274 (1976).

[137] - DE GENNES P.G., C.R. Acad. Sci. 274B, 758 (1972).

[138] - Mc MILLAN W.L., Phys. Rev. A6, 1929 (1973).

[139] - PRIEST R.G., J. Phys. 36, 437 (1975);
Mol. Cryst. Liq. Cryst. 37, 101 (1976).

[140] - WULF A., Phys. Rev. A11, 365 (1975).

[141] - FABIN B., BENGUIGUI L., J. Phys. 38, 413 (1977).

141 - PRIEST R.G., J. Chem. Phys. 65, 408 (1976).

142 - MICHELSON A., BENGUIGUI L., CABIB D., Phys. Rev. A 16, 394 (1977).

143 - MICHELSON A., Phys. Rev. Lett. 39, 464 (1977).

144 - CHEN J.H., LUBENSKY T.C., Phys. Rev. A 14, 1202 (1976).

145 - CHU K.C., Mc MILLAN W.L., Phy. Rev. A15, 1181 ,(1977).

146 - BENGUIGUI L., à paraître.

147 - SIGAUD G., HARDOUIN F., ACHARD M.F., Solid State Commun. 23, 35 (1977).

148 - JOHNSON D., ALLENDER D., DEHOFF R., MAZE C.,OPPENHEIM E., REYNOLDS R., Phys. Rev. B16, 470 (1977).

149 - BRAZOVSKII S.A., Zh. Eksp. Teor. Fiz. 68, 175 ,(1975) (Sov. Phys. JETP 41, 85 (1975)).

150 - SHTRIKMANN S., Conférence plénière, VIIème Congrès International sur les cristaux liquides ,Bordeaux (1978).

151 - HORNREICH R.M., LUBAN M., SHTRIKMAN S., Phys.Rev. Lett. 35, 1678 (1975).

152 - MEYER R.J., Mc MILLAN W.L., Phys. Rev. A 9, 899 (1974).

153 - MEYER R.J., Phys. Rev. A12, 1066 (1975).

154 - MICHELSON A., CABIB D., Solid State Commun. 23 , 943 (1977).

155 - BRAZOVSKII S.A., Zh. Eksp. Teor. Fiz. 68, 175 , (1975), (Sov. Phys. JETP 41, 85 (1975)).

156 - MEYER R.B., LUBENSKY T.C., Phys. Rev. A14, 2307 (1976).

157 - VAN METER J.P., KLANDERMAN B.H., Fourth Int. Liq. Cryst. Conf., KENT, OHIO, Août 1972.

158 - LYDON J.E., COAKLEY C.J., J. Phys. Coll. C1 , 36, C1-45 (1975).

159 - *LEVELUT A.M., BENATTAR J.J., communication privée.*

160 - *JOHNSON D., SAUPE A., Phys. Rev. A15, 2079 (1977).*

161 - *PROST J., VIIème Conférence Internationale sur les Cristaux Liquides, BORDEAUX, Juillet 1978 ; J.Phys. à paraître.*

Quelques réflexions pour terminer

Au fur et à mesure de cet ouvrage, nous avons tout d'abord parcouru des lieux connus et explorés, jalonnés de nombreuses références (Cf. II, III), puis petit à petit nous nous sommes écartés des sentiers battus et avons constaté que, dans certaines directions, les points de repère sont de moins en moins nombreux (Cf. IV, V, VI) ce qui ne peut que nous satisfaire car notre but est la découverte de nouveaux paysages.

Pour celà il nous a paru indispensable de redessiner certains contours bien définis et de ne pas avoir d'itinéraire préconçu.

Avantages et inconvénients.

Ainsi par exemple, poursuivre l'étude de la phase S_A la plus "simple" des mésophases smectiques aurait pu sembler rébarbatif ou vain et pourtant que de nouveaux points de vue depuis peu : transitions S_{A_1} - S_{A_2} (Cf. VII), nouveaux polymorphismes à nématique réentrant N-S_A-N-S_A (Cf. nos publications à venir) et qui sait ? S_A ferroélectrique (Cf. le futur). Ainsi également certains travaux (Cf. IV, V) peuvent laisser une impression d'inachevé car il s'agit de travaux d'approche générateurs de travaux ultérieurs. Mais il nous est impossible d'inclure à côté de ce qui, déjà, est derrière nous ce que nous continuons à découvrir jour après jour.

S'il faut interrompre la rédaction de ce mémoire, que ce soit donc ici, mais apparemment il y a matière à remplir de nouveaux carnets de voyage.

Vu et approuvé
Bordeaux le
Le Président de l'Université
de Bordeaux I

Centre de Recherche Paul PASCAL
Service Reprographique
Domaine Universitaire
33405 TALENCE